AUG 10 1925

1925. No. 5—9.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 110.

FÜNFTES BIS NEUNTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 13b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im

Inhalt.

Seite

Hans Stobbe, Annemarie Hensel und Walter Simon, Die Photodimeren der Cinnamalmalon- und der Cinnamal-essigsäure, des Cinnamal-acetylacetons und des Cinnamal-acetons 129

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers, Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe. (3.—5. Mitteilung) 153

K. v. Auwers und F. Niemeyer, III. Über das 3,5-Methyl-chlor-pyrazol und seine Alkylderivate 153

K. v. Auwers und H. Mauss, IV. Über Alkylderivate des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols, sowie über Acylderivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlorpyrazols 204

K. v. Auwers und W. Daniel, V. Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen 235

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.

Karl Heinrich Slotta, Über die Oxydation der Harnsäureglykole 264

H. v. Soden, Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle). II. 273

Hanns John und Viktor Fischl, Apparatives aus dem Laboratorium 279

Gustav Heller und Rudolph Fuchs, Neue Isomerien in der Isatinreihe 283

Die Photodimeren der Cinnamalmalon- und der Cinnamal-essigsäure, des Cinnamal-acetylacetons und des Cinnamal-acetons.

Von

Hans Stobbe, Annemarie Hensel und **Walter Simon.**

(Eingegangen am 2. Mai 1925.)

1. Die dunkelgelbe Cinnamalmalonsäure, $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}C.(COOH)_2$, wird nach Riiber[1]) in fester Form, nach Kohler[2]) in salzsaurer Suspension, bei kurzer Sonnenbestrahlung ohne wesentliche Verharzung und ohne Autoxydation in ein farbloses Dimeres, $(C_{12}H_{10}O_4)_2$, verwandelt. Für dieses ist wegen seiner leichten Oxydierbarkeit zu α-Truxillsäure und wegen der glatten Bildung eines Tetrabromids[3]) die Formel I sichergestellt; also Anlagerung zweier Moleküle der monomeren Verbindung unter Aufrichtung je einer γ,δ-Doppelbindung.

I.
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.CH{:}C.(COOH)_2 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ (HOOC)_2.C{:}CH.CH.CH.C_6H_5 \end{array}$$

2. Später hat Ruhemann[4]) gefunden, daß das gelbe Cinnamalacetylaceton, $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}C.(CO.CH_3)_2$, im Sonnenlicht ebenfalls sehr schnell in ein farbloses Dimeres, $(C_{14}H_{14}O_2)_2$, übergeht, das mit Eisenchlorid unter Purpurfärbung reagiert. Ruhemann glaubt für dieses Tetraketon auch eine Ringformel (II)

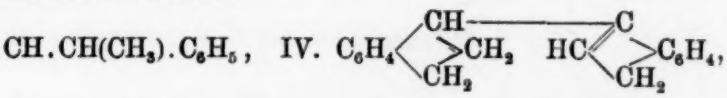
II.
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.CH{:}C.(CO.CH_3)_2 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ (CH_3.CO)_2.C{:}CH.CH.CH.C_6H_5 \end{array}$$

vorschlagen zu müssen, obwohl die Farbreaktion hiermit nicht in Einklang zu bringen sei. Da nun unseres Wissens seit

---

[1]) Ber. 35, 2411 (1902).
[2]) Am. 28, 233 (1902).
[3]) Stobbe, Ber. 45, 3406 (1912).
[4]) Soc. 85, 1453 (1904).

20 Jahren nichts weiteres über dieses Dimere veröffentlicht worden ist, haben wir uns, gleichsam in Parallele zur Cinnamalmalonsäure, näher mit diesem Photoprodukte beschäftigt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß die Polymerisation des Cinnamalacetylacetons nicht notwendig zu einem Cyclobutanderivat mit zwei ungesättigten Seitenketten, also zu einem Diënabkömmling II, sondern auch zu einer Triënverbindung führen konnte, ganz ähnlich wie beispielsweise das Styrol[1]) oder das Inden[2]) bei Einwirkung von Säuren zu ungesättigten Dimeren III und IV polymerisiert werden

III. $C_6H_5.CH{:}CH.CH(CH_3).C_6H_5$, IV.  ,

und wie nach Reimer[3]) der stabile Cinnamalcyan-essigsäureäthylester, $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}C(CN).COOC_2H_5$, ein Photodimeres von der Formel V oder Va

V. $\begin{matrix} C_6H_5.CH{:}C.CH{:}C.(CN).COOC_2H_5 \\ | \\ H_5C_2OOC.(CN).C{:}CH.CH_2.CH.C_6H_5 \end{matrix}$,

Va. $\begin{matrix} C_6H_5.CH{:}C.CH{:}C.(CN).COOC_2H_5 \\ | \\ H_5C_2OOC.(CN).C{:}CH.CH.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$

liefert. Nach einem solchen Reaktionsmechanismus wären nun für das dimere Cinnamalacetylaceton zwölf Strukturformeln zu konstruieren, von denen drei (VI, VII und VIII) enolisierbaren, die Eisenchloridreaktion gebenden 1,3-Diketonen entsprechen würden,

VI. $\begin{matrix} C_6H_5.CH{:}CH.CH.CH(CO.CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5.CH{:}CH.C{:}C(CO.CH_3)_2 \end{matrix}$,

VII. $\begin{matrix} C_6H_5.CH{:}CH.CH.CH(CO.CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5.CH{:}C.CH{:}C(CO.CH_3)_2 \end{matrix}$,

VIII. $\begin{matrix} C_6H_5.CH{:}CH.CH.CH(CO.CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5.C{:}CH.CH{:}C(CO.CH_3)_2 \end{matrix}$,

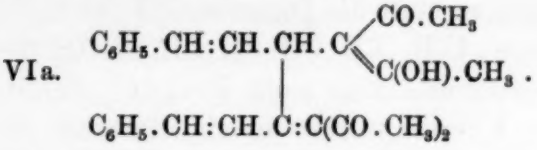
---

[1]) Erdmann, Ann. Chem. **216**, 187 (1883).

[2]) Stobbe u. Faerber, Ber. **57**, 1839 (1924); dort auch noch eine andere Formel.

[3]) Am. **45**, 417 (1911); **50**, 157 (1913).

beispielsweise VI dem Mono-enol VIa



VIa.

Unsere Untersuchungen haben dargetan, daß das monomere Cinnamalacetylaceton nicht nur in fester Form, sondern auch in alkoholischer Lösung zu dem Dimeren, Schmp. 163°, (Ruhemann 156—159°) photopolymerisiert wird und daß außerdem (abweichend von der Lichtreaktion der Cinnamalmalonsäure) Autoxydation, weitgehende Verharzung und Bildung einer nur in geringer Menge gefaßten farblosen Verbindung, Schmp. 125°, erfolgt.[1]) Der Vorgang vollzieht sich in gleicher Weise im U.V.-Licht, wie auch ohne U.V.-Licht, schon allein unter der Wirkung der sichtbaren Strahlen (hinter Chininsulfatfiltern). Das dimere Cinnamalacetylaceton, Schmp. 163°, liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine α-Truxillsäure, sondern unter weitgehender Zertrümmerung des Moleküls nur Benzoesäure, Essigsäure und Oxalsäure. Brom reagiert mit dem Dimeren, sowohl im Beisein wie in Abwesenheit von Luft, momentan unter Bildung eines bromhaltigen Harzes. Bei der Reduktion nach Paal mit Palladium als Katalysator nimmt das Dimere nur die für 2 Atome berechnete Menge Wasserstoff recht langsam auf. Während die Bis-cinnamalmalonsäure schon bei trockenem Erhitzen auf 80—90°, durch bloßes Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit einer durch möglichst wenig Wasser verflüssigten Trichloressigsäure bei gewöhnlicher Temperatur depolymerisiert wird, ist bei dem dimeren Cinnamalacetylaceton unter gleichen Bedingungen keine Spaltung in das monomere Keton beobachtet worden; es zersetzt sich bei der trockenen Destillation unter Atmosphärendruck oder im Vakuum fast vollständig zu teerigen Produkten, bleibt aber bei 250 stündiger Bestrahlung mit U.V.-Licht fast völlig unverändert. Dieses Verhalten spricht durchweg gegen die Diënformel II und für die drei Triënformeln VI, VII oder VIII, unter denen bisher keine Entscheidung getroffen werden konnte.

[1]) Über dieses zweite Photoprodukt soll später berichtet werden.

3. Wieder anders als bei den eben genannten Phenylbutadiënderivaten verläuft die Dimerisation der farblosen Cinnamalessigsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOH$ (Schmp. 166°). Diese Säure verwandelt sich nach Riiber[1]) durch Belichtung ihres trockenen Krystallpulvers in eine farblose Bis-cinnamalessigsäure (Dimere A, Schmp. 219°), der wegen ihrer oxydativen Spaltung zu Benzoesäure, Oxalsäure und einer Tricarbonsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.COOH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ HOOC.CH.CH.COOH \end{array}$$

die Formel IX oder IXa beigelegt wird:

IX.
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.CH:CH.COOH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ HOOC.CH.CH.CH:CH.C_6H_5 \end{array},$$

IXa.
$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad C_6H_5.CH.CH.CH:CH.COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5.CH:CH.CH.CH.COOH \end{array}.$$

Diese Photosynthese erfolgt hiernach also in der Weise, daß von zwei Molekülen der monomeren Säure einmal die γ,δ-Kohlenstoffatome des einen Moleküls mit den α,β-Kohlenstoffatomen des anderen Moleküls unter Aufrichtung je einer Doppelbindung zu einem Vierringe zusammentreten, und somit also ein Cyclobutanderivat mit zwei ungesättigten Seitenketten (Diënverbindung) entsteht.

Da die von Riiber in Drontheim 1913 bei 20tägiger Sonnenbestrahlung erzielten Ausbeuten nur 6% des Dimeren betrugen und da hier in Leipzig 1911 keine Polymerisationen beobachtet waren[2]), haben wir die früheren Versuche unter mehrfacher Abänderung wiederholt (vgl. Tabelle S. 133).

Hiernach wird die Cinnamalessigsäure bei der Belichtung an der Luft zur Hauptsache verharzt und nur zu einem geringen Teile dimerisiert. Salzsäure wirkt beschleunigend auf beide Vorgänge. Belichtet man dagegen in Abwesenheit von Luft, so wird die Umsetzung verlangsamt; es tritt kein Polymeres, aber auch weniger Harz auf. Der Sauerstoff hat also zweifellos einen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf.

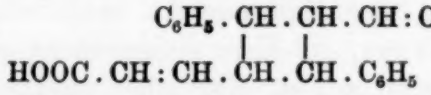
---

[1]) Ber. 46, 335 (1913).
[2]) Ber. 45, 3402 (1912).

	Lichtquelle	Aggregatzustand	Gefäße	Dauer	Reaktionsergebnis
1	Direktes Sonnenlicht	Trockenes Krystallpulver	Evakuierte Glasröhre	31 Tage	75% unveränderte Säure 25 „ Harz
2	Direktes Sonnenlicht	Salzsaure Suspension	Geschlossener Glaskolben	20 Tage	20% unveränderte Säure 12 „ Dimeres 68 „ Harz
3	Diffuses Tageslicht	Salzsaure Suspension	Geschlossener Glaskolben	20 Tage	50% unveränderte Säure 8 „ Dimeres 42 „ Harz
4[1])	Direktes Sonnenlicht	Trockenes Krystallpulver	Zwischen Glasplatten	20 Tage	23,5% unveränderte Säure 6,0 „ Dimeres 23,5 „ Oxydationsprodukte 47,0 „ Harz

Das Dimere A wird von konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht gelöst und nicht verändert, ebensowenig durch anhaltende U.V.-Bestrahlung. Erst beim Erwärmen auf 200—250° im Vakuum erfolgt unter starker Verharzung Depolymerisation — ein Verhalten, das der Cyclobutanstruktur dieses Dimeren entspricht.

3a. Schon früher hatte Riiber[2]) durch Vakuumdestillation der Bis-cinnamalmalonsäure (I) unter Kohlensäureabspaltung eine zweite dimere Cinnamalessigsäure, Schmp. 204°, erhalten, für die ihrer Bildungsweise nach die Formel X

X.


vorauszusehen war. Da dieses Dimere B nun aber bei gemäßigter Oxydation keine α-Truxillsäure, sondern reichliche Mengen Benzoesäure und Oxalsäure lieferte, glaubte Riiber, daß „zugleich mit der Kohlensäureabgabe irgendeine Umlagerung des übrigen Atomkomplexes erfolge". Eine solche Annahme gewann an Wahrscheinlichkeit, als kurz vorher von

[1]) Versuch von Riiber (a. a. O.).
[2]) Ber. **35**, 2414 (1902); **46**, 338 (1913).

unserer Seite[1]) aus gezeigt worden war, daß dieses Dimere, abweichend vom Photodimeren A, in siedendem Naphthalin oder in der Phenanthrenschmelze bei 250° keine Depolymerisation erleidet, und daß es sich also nach unseren heutigen Erfahrungen wie die oben erwähnten Dimeren mit Triënkonstitution verhält. Wir stellen demgemäß für B die Formel XI

XI.
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : C . CH : CH . COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ HOOC . CH : CH . CH_2 . CH . C_6H_5 \end{array}$$

zur Diskussion. Die Entstehung einer solchen Verbindung wäre so zu deuten, daß der Cyclobutankern der Bis-cinnamalmalonsäure (I) bei der Vakuumdestillation weder erhalten bleibt, noch auch (wie sonst unter anderen oben erwähnten Bedingungen) unter vollständiger Depolymerisation an zwei Stellen gesprengt wird, sondern daß vielmehr eine „Halbdepolymerisation" erfolgt, bei der sich nur eine Bindung des Vierringes löst und dann notwendigerweise eine weitere Verschiebung der Bindungen erfolgt.[2])

Das Dimere B addiert langsam Brom unter Bildung einer amorphen Masse, die annähernd die für ein Dibromid erforderliche Menge Brom enthält. Einwirkung von Zink und Eisessig, von amalgamiertem Zink und Salzsäure, Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150° führte ebenso wie Natriumamalgam zu braunen Harzen. Bei der katalytischen Reduktion mit Paladiumsol nach Paal wurde der Wasserstoff von einer alkoholischen Lösung der Säure anfangs sehr schnell aufgenommen; nach 1 Stunde trat jedoch ein Stillstand ein, obgleich noch nicht einmal die für 2 Atome berechnete Menge addiert war. Das Reaktionsprodukt war ein Harz ungesättigten Charakters, in dem einige nicht zu isolierende Kryställchen eingebettet waren. Für einen zweiten Reduktionsversuch wurde eine schwach alkalische Lösung des Natriumsalzes benutzt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte hier von vornherein sehr langsam, blieb nach 10 Stunden nahezu aus, so daß der Versuch abgebrochen wurde. Beim Ansäuern der Lösung fiel eine leicht zu reinigende Säure (Schmp. 151—152°)

[1]) Stobbe, Ber. 45, 3400 (1912).

[2]) Über andere, weniger gut begründete Deutungen vgl. Walter Simon, Diss. Leipzig 1923, S. 25—27.

aus, die in sodaalkalischer Lösung bei 0° von Permanganat nicht angegriffen wurde. Es war also eine vollständige Hydrierung eingetreten, übereinstimmend mit den Erfahrungen, die Paal[1]) und Borsche[2]) bei der Reduktion zahlreicher Phenylbutadiënderivate (z. B. Cinnamalessigsäure, Cinnamalmalonsäure) gemacht hatten. Die Analysenwerte unseres Reaktionsproduktes lagen zwischen den für $C_{22}H_{24}O_4$ oder $C_{22}H_{26}O_4$ berechneten, so daß hiernach ein Zweifel bestehen kann, ob 4 oder 6 Wasserstoffatome von dem Dimeren B aufgenommen worden sind. Unter Berücksichtigung des sonstigen Verhaltens von B neigen wir mehr für eine Hexahydrierung und halten daher auch die Triënformel XI für den gegenwärtig zutreffendsten Ausdruck der Konstitution dieses Dimeren. Voraussichtlich werden die weiteren, durch Materialmangel verzögerten Versuche eine endgültige Klärung dieser Frage bringen.

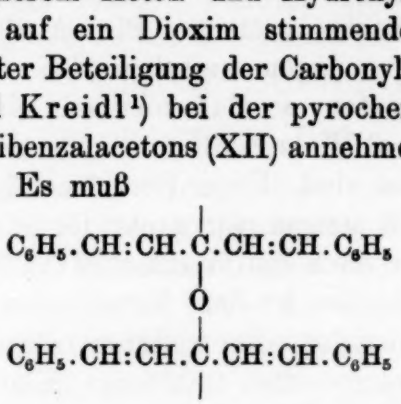
4. Das nach Diehl und Einhorn[3]) aus äquimolaren Mengen Zimtaldehyd und Aceton hergestellte Cinnamalaceton, $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.CH_3$, ist infolge einer geringen Beimengung von Dicinnamalaceton, $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$, stets schwachgelb. Man kann beide Ketone leicht durch eine Wasserdampfdestillation trennen, wobei das flüchtige Cinnamalaceton in absolut farblosen Krystallen erhalten wird. Dieses reine Keton[4]) bleibt in einer evakuierten Röhre im Dunkeln während 4 Monaten unverändert, wird aber in Gegenwart von Luft schon im Dunkeln, schneller im Licht, zu Brenztraubensäure, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, bzw. Benzoesäure und Zimtsäure autoxydiert. Erfolgt die Bestrahlung im evakuierten Gefäß mit Sonnenlicht oder mit der Quarzquecksilberlampe, so entsteht ein dimeres Cinnamalaceton $(C_{12}H_{12}O)_2$ in Form eines farb- und geruchlosen, knetbaren Harzes. Über die Abhängigkeit der Dimerisationsgeschwindigkeit von der Wellenlänge des Lichtes und von dem Aggregatzustand des Monomeren s. S. 149.

Während von dem monomeren Cinnamalaceton wohl-

[1]) Ber. 45, 2221 (1912).
[2]) Ber. 45, 620 (1912).
[3]) Ber. 18, 232 (1885).
[4]) Früher immer als gelb beschrieben.

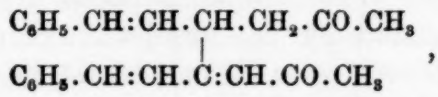
charakterisierte stickstoffhaltige Derivate (Oxim, Semicarbazon) bekannt sind, konnten aus dem Dimeren analoge krystallinische Verbindungen nicht hergestellt werden. Immerhin ergab eine Stickstoffbestimmung des spröden, gelben harzigen Reaktionsproduktes aus dimerem Keton und Hydroxylaminchlorhydrat einen annähernd auf ein Dioxim stimmenden Wert. Eine Polymerisation unter Beteiligung der Carbonylgruppen, wie sie z. B. Herzog und Kreidl[1]) bei der pyrochemischen Bildung eines polymeren Dibenzalacetons (XII) annehmen, kommt daher hier nicht Frage. Es muß

XII.



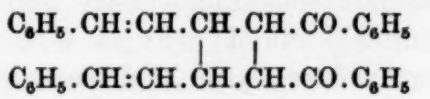
vielmehr bei der Entstehung unseres Photodimeren, wie sonst bei den obigen anderen Cinnamalverbindungen, eine direkte Verkettung zwischen Kohlenstoffatomen zweier Monomeren erfolgt sein. Wie für das dimere Cinnamalacetylaceton (VI, VII oder VIII), wären auch für das dimere Cinnamalaceton zunächst solche Triënformeln, z. B.

XIII.



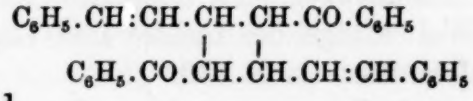
zu berücksichtigen, dann aber auch Diënformeln, die denen der Bis-cinnamalmalonsäure (I), der Bis-cinnamalessigsäure (IX oder IXa) und insbesondere der jüngst für das Bis-cinnamal-acetophenon[2]) (XIV oder XIVa) aufgestellten

XIV.



oder

XIVa.



nachgebildet sind.

Die Entscheidung fällt zugunsten der Triënformeln (z. B. XIII) aus, weil das dimere Cinnamalaceton, selbst bei vorsichtiger

[1]) Z. f. angew. Chem. 35, 465 (1922).

[2]) Vgl. Friedrich Kuhrmann, Diss. Leipzig 1923.

Oxydation, niemals α-Truxillsäure oder sonst ein Cyclo-butanderivat liefert, sondern in saurer Lösung nur zu Benzoesäure, in alkalischer Lösung nur zu Benzaldehyd, Benzoesäure und Brenztraubensäure gespalten wird. Ferner spricht auch für die Triënformeln die Tatsache, daß das Dimere weder durch 200 stündige Bestrahlung mit U.V.-Licht, noch durch Erhitzen im Vakuum oder in Kohlensäureatmosphäre auf 220 oder 250° depolymerisiert wird. Im letzteren Falle erfolgt sogar eine weitere Polymerisation zu einem durchsichtigen, gelbbraunen spröden Harze, dessen Molekulargewichtsbestimmungen die für ein Trimeres $(C_{12}H_{12}O)_3$ passende Werte lieferten.

Ein Rückblick auf die bisherigen Ausführungen lehrt, daß die Photopolymerisationen der vier Cinnamalverbindungen recht verschieden verlaufen. Die Phenylbutadiëncarbonsäuren (Cinnamalmalon- und Cinnamalessigsäure) dimerisieren sich unter zweifacher Verkettung von vier Kohlenstoffatomen zu Cyclobutanderivaten mit zwei ungesättigten Seitenketten (Diënverbindungen); die Phenylbutadiënketone (Cinnamalaceton und Cinnamalacetylaceton) unter einfacher Verkettung und einem dadurch bedingten Platzwechsel eines Wasserstoffatoms zu Triënderivaten, die neben einer vereinzelt stehenden Doppelbindung noch ein konjugiertes System zweier Doppelbindungen enthalten.

Da nun die Dimerisationen zu den sonstigen Additionsreaktionen gehören, liegt es nahe, sie mit anderen derartigen Vorgängen, etwa mit den Anlagerungen von Wasserstoff oder Brom an obige Cinnamalverbindungen zu vergleichen.

Die Cinnamalmalonsäure, $C_6H_5.\overset{(4)}{C}H:\overset{(3)}{C}H.\overset{(2)}{C}H:\overset{(1)}{C}(COOH)_2$, bildet bei der Reduktion mit Natriumamalgam (J. Thiele u. Meisenheimer[1]), C. N. Riiber[2]) von Auwers u. Müller[3]) leicht die 1,4-Dihydrocinnamalmalonsäure, $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH(COOH)_2$, die nach Riiber bei der Destillation unter vermindertem Druck, beim Kochen mit neutralen, sauren oder basischen Flüssigkeiten, aber auch freiwillig bei längerem

[1]) Ann. Chem. **306**, 259 (1899).
[2]) Ber. **37**, 3120 (1904).
[3]) Ann. Chem. **434**, 166 (1923).

Aufbewahren zur 3,4-Dihydrocinnamalmalonsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:C(COOH)_2$, isomerisiert wird. Bei der katalytischen Hydrogenisation nimmt die Cinnamalmalonsäure (Borsche[1], Paal[2]) vier Wasserstoffatome auf unter Bildung der ω-Phenyl-n-propylmalonsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH(COOH)_2$; diese Reaktion geht nach Paal so auffallend leicht vonstatten, daß 1 Mol der Butadiënverbindung bei Verwendung von nur 1 Mol Wasserstoff zur Hälfte in das Tetrahydroderivat übergeht, zur anderen Hälfte unverändert bleibt, also keine partielle Hydrogenisation zu einem Dihydroderivat erfolgt. — Bromwasser verwandelt die Cinnamalmalonsäure unter stürmischer Reaktion in ein Dibromid[3], dem aus Analogie mit dem von Hinrichsen[4] und v. Auwers und Müller[5] ermittelten Bromierungsverlauf des Cinnamalmalonsäure-dimethylesters jedenfalls die Formel $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C.(COOH)_2$ zuzuschreiben ist. Ein Tetrabromid der Cinnamalmalonsäure, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CBr.(COOH)_2$, erhielt Hinrichsen[6] mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung.

Die Cinnamalessigsäure wird durch Natriumamalgam bei Zimmertemperatur und in schwach alkalischer Lösung glatt zur 1,4-Dihydro-cinnamalessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$, reduziert (v. Baeyer u. Jackson[7], Fittig u. Mayer[8], Fittig u. Hoffmann[9], Riiber[10]). Diese 1,4-Dihydrosäure ist der Umlagerung meist weniger zugänglich als die eben erwähnte 1,4-Dihydrocinnamalmalonsäure, insofern sie erst durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge und dann auch nur teilweise zur 3,4-Dihydrocinnamalessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH$ (Fittig u. Hoffmann[11]), isomerisiert wird. — Das Tetrahydroderivat, die δ-Phenylvaleriansäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ entsteht durch weitere Reduktion der 1,4-Di-

[1]) Ber. 45, 622 (1912).
[2]) Ber. 45, 2223 (1912).
[3]) Stobbe, Ber. 45, 3406 (1912).
[4]) Ber. 37, 1125 (1904).
[5]) Ann. Chem. 434, 181 (1923).
[6]) Ann. Chem. 336, 191 u. 225 (1904).
[7]) Ber. 13, 122 (1880).
[8]) Ann. Chem. 268, 50 (1892).
[9]) Ann. Chem. 283, 308 (1894).
[10]) Ber. 38, 2742 (1905).
[11]) Ann. Chem. 283, 309 (1894).

hydrosäure mit Eisessig–Jodwasserstoff (v. Baeyer u. Jackson[1]), durch längeres Erwärmen der 3,4-Dihydrosäure mit Natriumamalgam (Fittig und Hoffmann[2]) oder einfacher und rascher aus der Cinnamalessigsäure nach dem katalytischen Verfahren mit Palladiumsol (Borsche[3]). — Die Einwirkung des Broms auf Cinnamalessigsäure führt nur unter besonderen Bedingungen zu einheitlichen Produkten. So erhielten v. Auwers und Müller[4]) in Chloroformlösung ein 1,2-Dibromid, $C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.COOH$, das schon spontan oder auch beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln Brom oder Bromwasserstoff verliert. Nach Fittig und Mayer[5]) soll die in Schwefelkohlenstoff suspendierte Cinnamalessigsäure (1 Mol.) bei Gegenwart von Brom (2 Atome) zur Hälfte in die δ-Phenyl-tetrabromvaleriansäure, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.COOH$, übergehen, zur anderen Hälfte unverändert bleiben.

Das Cinnamalacetylaceton ist unseres Wissens noch nicht reduziert worden. Brom wirkt nach unseren eigenen Versuchen bei Gegenwart von Luft stark verharzend ein. Läßt man hingegen das Halogen (2 Atome) auf 1 Mol. des Ketons in eisgekühlter Chloroformlösung unter ständigem Einleiten von Kohlensäure einwirken, so kann man aus der klebrigen Reaktionsmasse ein krystallinisches Dibromid isolieren. Dieses vereinigt sich unter sonst gleichen Bedingungen mit zwei weiteren Atomen Brom zu einem Tetrabromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CBr.(CO.CH_3)_2$, das unter spontaner Bromwasserstoffabspaltung ein analysierbares Tribromid liefert. Unter der Annahme, daß diese Reaktionen ebenso verlaufen wie bei der Cinnamalmalonsäure, würde dem Dibromid die Formel $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(CO.CH_3)_2$, dem Tribromid die Formel $C_6H_5.CHBr.CHBr.CBr:C(COCH_3)_2$ zukommen.

Das Cinnamalaceton ist bisher mit Natriumamalgam nicht reduziert worden, nimmt aber nach Borsche[6]) und nach Paal[7]) sehr leicht 4 Atome Wasserstoff auf unter Bildung des

---

[1]) A. a. O.
[2]) Ann. Chem. **283**, 314 (1894).
[3]) Ber. **45**, 621 (1912).
[4]) Ann. Chem. **434**, 167 (1923).
[5]) Ann. Chem. **283**, 336 (1894).
[6]) Ber. **44**, 2942 (1911). [7]) Ber. **45**, 2223 (1912).

Methyl-δ-phenylbutylketons, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Auch hier tritt wieder, wie bei der Cinnamalmalonsäure, mit ungenügender Menge Wasserstoff keine partielle, sondern nur die totale Hydrogenisation ein unter Intaktbleiben eines Teiles des ursprünglichen ungesättigten Ketons. Wird eine ätherische Lösung des Cinnamalacetons mit Brom bis zur Entfärbung versetzt, so bildet sich nur ein Dibromid, dessen Konstitution jedoch noch nicht ermittelt ist.

Der leichteren Übersicht wegen sind im folgenden die eben erwähnten Tatsachen den für die Photopolymerisationen ermittelten Verkettungsarten schematisch gegenübergestellt.

	Hydrogenisation an	Bromierung an	Photopolymerisation an
$C_6H_5.\overset{(4)}{C}H:\overset{(3)}{C}H.\overset{(2)}{C}H:\overset{(1)}{C}(COOH)_2$	1,4- oder 1,2,3,4-Stellung	3,4- oder 1,2,3,4-Stellung	3,4- mit 3,4-Stellung
$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOH$	1,4- oder 1,2,3,4-Stellung	1,2- oder 1,2,3,4-Stellung	1,2- mit 3,4-Stellung
$C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO.CH_3)_2$	—	3,4- oder 1,2,3,4-Stellung	2-Stellung
$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$	1,2,3,4-Stellung	Dibromid	2-Stellung

Man erkennt, daß die Dihydrogenisationen zwar immer in der 1,4-Stellung, die Dibromierungen dagegen teils an der 1,4-, teils an der 1,2-Stellung erfolgen. Hieraus haben bereits Hinrichsen[1]) und von Auwers[2]) im Gegensatz zu Thiele[3]) gefolgert, daß der Verlauf dieser Reaktionen nicht allein abhängig ist von der Natur der Addenden (Wasserstoff oder Brom), sondern auch von der Natur des Acceptors (Cinnamalverbindung). Überträgt man diese Folgerung auf die Dimerisationen, so werden diese, bei der Gleichheit von Addend und Acceptor, natürlich auch je nach der Natur der monomeren Verbindung verschieden verlaufen. Es frägt sich nur, ob irgendwelche Beziehungen zwischen dem Hydrogenisierungs-, Bromierungs- und

[1]) Ann. Chem. **336**, 184 (1904).
[2]) Ann. Chem. **434**, 147 und 173 (1923).
[3]) Ann. Chem. **306**, 87 (1899).

Polymerisationsverlauf einer bestimmten Cinnamalverbindung bestehen.

Die Cinnamalmalonsäure polymerisiert sich unter Aufrichtung der 3,4-Doppelbindungen der beiden monomeren Moleküle (Formel I); sie bildet ein 3,4-Dibromid, ein 1,4-Dihydroderivat, das freiwillig in das 3,4-Dihydroderivat übergeht. Immer also eine direkte oder indirekte Betätigung der Partialvalenzen an den 3- oder 4-Kohlenstoffatomen, so daß diese bei allen drei Reaktionen der Cinnamalmalonsäure doch wohl als bevorzugte Additionszentren (größte Anhäufung von Restaffinitätsanteilen) zu gelten haben.[1])

Ganz anders die Cinnamalessigsäure. Diese polymerisiert sich unter Aufrichtung der 3,4-Doppelbindung des einen und der 1,2-Doppelbindung des anderen monomeren Moleküls (Formel IX oder IXa); sie wird an den 1- und 2-Kohlenstoffatomen dibromiert und in 1,4-Stellung zu einer verhältnismäßig beständigen Verbindung dihydrogenisiert. Bei den Anlagerungsreaktionen der Cinnamalessigsäure sind also (im Gegensatz zur Cinnamalmalonsäure) die 1,2- und die 3,4-Kohlenstoffatome als gleichwertige Additionszentren anzusehen.

Obwohl hiernach für jede dieser beiden Säuren eine gewisse Parallelität hinsichtlich des Verlaufs der drei Reaktionen zu bestehen scheint, so sind wir doch weit davon entfernt, aus zwei solchen Einzelfällen etwaige Gesetzmäßigkeiten ableiten zu wollen. Diese Beobachtungen sollen vielmehr nur als ein Anlauf für die Behandlung unseres, speziell für die Polymerisationen aufgerollten Problems betrachtet werden.

Für die beiden Ketone, Cinnamalacetylaceton und Cinnamalaceton, können ähnliche Ableitungen wegen der Spärlichkeit und Unsicherheit des vorhandenen Beobachtungsmaterials noch nicht gemacht werden. Nur soll zum Schluß noch hervorgehoben werden, daß bei allen hier behandelten

---

[1]) Auf einen prinzipiellen Unterschied des Anlagerungsmechanismusses dieser Reaktionen soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die Dimerisationen zu Cyclobutanderivaten ohne Spaltung der sich addierenden Moleküle verlaufen, während bei den anderen Anlagerungen von Wasserstoff, Brom usw. erst eine vorherige Spaltung des Addendenmoleküls in einwertige Atome oder Atomkomplexe erfolgt.

Phenylbutadiënderivaten die vier Kohlenstoffatome des konjugierten Systems unter besonderen Bedingungen leicht zur Aufnahme von je vier Atomen Wasserstoff oder Brom befähigt sind, im Gegensatz zu den Photopolymerisationen, bei denen sich nur zwei oder gar nur eins der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der monomeren Verbindungen beteiligen.

Beschreibung der Versuche.

Dimeres Cinnamalacetylaceton, Schmp. 163° (VI, VII oder VIII).

Photosynthese des Dimeren. a) Eine alkoholische Lösung von 0,5 g monomerem Cinnamalacetylaceton (Schmp. 103°) wird nach 2 Stunden Sonnenbelichtung braun unter Abscheidung hellgelber Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol das farblose Dimere (Schmp. 163°) liefern. Aus der braunen Mutterlauge konnte nur ein braunes Harz isoliert werden.

b) Das zwischen zwei Glasplatten gepreßte monomere Cinnamalacetylaceton hellt sich nach einer Sonnenbelichtung von 2 Stunden auf. Bei weiterer Bestrahlung tritt wiederum Gelbfärbung auf; die Substanz beginnt unter Entwicklung saurer Dämpfe zu verharzen. Die ätherische Lösung des Belichtungsproduktes wird mit Sodalösung geschüttelt, wobei ein beträchtlicher Teil in Lösung geht. Die Sodalösung wird angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert. Benzoesäure und Essigsäure gehen über, während eine braune harzige Säure zurückbleibt. Das nach dem Verdunsten der mit Sodalösung geschüttelten ätherischen Lösung zurückbleibende Harz liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Petroläther neben derben, weißlichen Krystallen (Schmp. 125°) die etwas leichter löslichen feinen Nadeln des Ruhemannschen Dimeren; Trennung durch mechanisches Auslesen. Das Dimere kann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol von einem anhaftenden Harze befreit werden; es schmilzt bei 163° (Ruhemann 158—159°). In den gesammelten Mutterlaugen befindet sich noch unverändertes monomeres Keton und ein braunes Harz.

c) Belichtungen in salzsaurer Suspension und hinter Chininsulfatfiltern führten zu denselben Ergebnissen.

Oxydation des dimeren Cinnamalacetylacetons. Eine wäßrige Methylacetatlösung von 0,7 g Dimerem und 1 g Natriumcarbonat wird unter Eiskühlung und Rührung allmählich mit einer wäßrigen Lösung von 1,4 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins und nach dem Verjagen des Methylacetats wird Wasserdampf durchgeleitet. Das Destillat entwickelt den scharfen Geruch der Ameisensäure, reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, zeigt aber nach Zusatz von frisch gefälltem Quecksilberoxyd nicht das typische Verhalten einer Mercuriformiatlösung. Benzoesäure und Essigsäure sind im Destillate enthalten. In dem nichtflüchtigen Anteile war Oxalsäure nachzuweisen.

Brom (4 Atome) reagiert auf eisgekühlte Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösungen des Dimeren (1 Mol.) bei An- und Abwesenheit von Luft momentan unter Bildung von Harzen.

Reduktion des Dimeren. Einleiten von Wasserstoff in eine alkoholische Lösung von 0,1079 g Substanz bei Gegenwart von Palladium, das auf frisch gefälltem Magnesiumoxyd niedergeschlagen war. Die Addition erfolgte sehr langsam; Verbrauch: 6,2 ccm Wasserstoff innerhalb $1^1/_2$ Stunden (18° bei 759 mm).

Berechnet für $(C_{14}H_{16}O_2)_2$:		Gefunden:
H	0,000540 g	0,0005439 g.

Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterblieb ein braunes Harz.

Versuche zur Depolymerisation des Dimeren. a) Durch trockene Destillation: Sowohl unter gewöhnlichem als auch unter vermindertem Druck starke Zersetzung unter Bildung teeriger Produkte. Im Destillat ein gelbbraunes Öl, das nicht erstarrte. b) Durch Licht: Je 0,1 g Dimeres 250 Stunden in Glas-, Uviol- oder Quarzgefäßen an der Quarzquecksilberlampe belichtet. In allen drei Fällen nur schwache oberflächliche Bräunung der Präparate. Monomeres Keton nicht beobachtet.

Bromierungen des monomeren Cinnamalacetylacetons.

a) Das Dibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(CO.CH_3)_2$? Zu einer eisgekühlten Chloroformlösung von 2 g Keton (1 Mol.)

wird unter ständigem Einleiten von Kohlensäure eine 10 prozentige Chloroformlösung von 1,5 g Brom (2 Atome) getropft. Nach dem Eindunsten der Reaktionsflüssigkeit hinterbleibt eine braune klebrige Masse, aus der durch Petroläther (Sdp. 50°) oder durch Schwefelkohlenstoff die farblosen, sechseckigen groben Tafeln des Dibromids, Zersetzungspunkt 106°, isoliert werden können.

0,1723 g gaben 0,1735 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2Br_2$:	Gefunden:
Br 42,76	42,85 %.

Arbeitet man nicht in Kohlensäureatmosphäre, sondern im Beisein von Luft unter sonst gleichen Bedingungen, so erfolgt anfangs schwere, später leichtere Addition. Die braune Reaktionsflüssigkeit hinterließ beim Absaugen des Chloroforms im Vakuum ein braunes Harz, aus dem krystallinische Produkte nicht zu gewinnen waren.

b) Das Tribromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CBr:C(CO.CH_3)_2$? Zu einer eisgekühlten Chloroformlösung von 2 g Keton (1 Mol.) wird unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure eine 10 prozentige Chloroformlösung von 3 g Brom (4 Atome) gefügt. Nach Zugabe der Hälfte des Broms beginnt bei weiterem Zusatz eine starke Bromwasserstoffentwicklung. Aufarbeitung wie unter a). — Farblose, in der Längsrichtung zu parallellen Büscheln zusammengewachsene Nadeln. Zersetzungspunkt 116° (aus Ligroin).

0,1624 g gaben 0,1997 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2Br_3$:	Gefunden:
Br 52,94	52,35 %.

Bis-cinnamalmalonsäure (I).

Zu ihrer Darstellung werden in Anlehnung an das Verfahren von Kohler[1]) je 30 g monomerer gelber Cinnamalmalonsäure in 4—5 Liter salzsäurehaltigem Wasser suspendiert und unter dauerndem Rühren an der Sonne belichtet. Quantitative Dimerisation schon nach 6—7 Stunden. Schmp. 195° unter starker Zersetzung (aus Eisessig). Reinigung durch Extraktion mit siedendem Chloroform nicht zu empfehlen, da dabei schon Depolymerisation erfolgte.

[1]) Am. 28, 240 (1902).

Die photodimere Cinnamalessigsäure A, Schmp. 219° (IX oder IXa).

Darstellung: Suspension, erhalten durch Ansäuern (Salzsäure) einer Sodalösung von 4 g monomerer Säure[1]), auf 2 Liter aufgefüllt und in einem möglichst verschlossenen Glaskolben unter andauerndem Rühren 20 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Belichtungsprodukt (3,4 g) mit 140 ccm Benzol bei 40° ausgeschüttelt. Ungelöster Rückstand enthält die weiße dimere Säure A (0,4 g), die aus Methylalkohol in mikroskopisch kleinen Nadeln (Schmp. 219°) krystallisiert. Aus den benzolischen Mutterlaugen fielen beim Eindunsten zunächst 0,7 g monomere Säure, schließlich ein sodalösliches Harz aus.

Bei einem zweiten Versuch 10 g monomere Säure unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch im diffusen Tageslicht belichtet. Aus 8 g Belichtungsprodukt gewonnen: 0,65 g dimere und 4 g monomere Säure.

Die dimere Cinnamalessigsäure B, Schmp. 204° (XI).

Darstellung nach Riiber (a. a. O.) durch Vakuumdestillation der Cinnamalmalonsäure.

Oxydationen: 1. 5 g Dimeres und 17 g Kaliumbichromat in 350 ccm 50prozent. Essigsäure gelöst und 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. In dem mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrten Reaktionsgemische keine α-Benzal-β-phenyl-glutarsäure (Schmp. 185°), sondern nur Benzoesäure beobachtet. — 2. 2 g Dimeres in Soda gelöst und dazu unter Eiskühlung eine 4prozent. Lösung von 6,4 g Kaliumpermanganat unter fortwährendem Rühren innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins angesäuert und ausgeäthert. Rückstand der ätherischen Lösung ein klebriges Harz (1 g), aus dem durch Wasserdampf 0,7 g Benzoesäure (d. i. 1 Mol. Benzoesäure aus 1 Mol. Dimeren) übergetrieben wurden; im Kolben hinterblieben 0,3 g eines spröden Harzes. — 3. Ätherische Lösung von 1 g Dimerem unter gleichen Bedingungen wie unter 2. mit einer wäßrigen Lösung

[1]) Trans-trans-Cinnamalessigsäure (Schmp. 166°), dargestellt nach Döbner [Ber. **35**, 2137 (1902)] und Hinrichsen [Ann. Chem. **336**, 197 (1904)].

von 3,2 g Kaliumpermanganat geschüttelt. In der ätherischen Lösung Benzaldehyd und Benzoesäure, in der wäßrigen, vom Braunstein abfiltrierten Lösung Oxalsäure in Form des Calciumsalzes nachgewiesen. — 4. 1 g Dimeres und 3,2 g Kaliumpermanganat in Eisessiglösung auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Im Reaktionsgemisch viel unverändertes Dimeres neben Benzoesäure. — Bei keinem der vier Oxydationsverfahren Truxill- oder Truxinsäuren beobachtet.

Bromierungsversuche. 1. Dimeres B (1 Mol.) und Brom (4 At.) wirken in Schwefelkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur weder im Dunkeln noch im Licht aufeinander ein. — 2. In Eisessiglösung unter sonst gleichen Verhältnissen Entfärbung nach 24 Stunden. Bildung eines Harzes und Rückgewinnung von unverändertem Dimeren. — 3. 3 g Dimeres (1 Mol.) in 30 ccm Wasser suspendiert, verwandeln sich bei tropfenweisem Zusatz von Brom (4 At.) in eine knetbare Paste, die nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Auskochen mit Benzol 1,7 g unverändertes Dimeres hinterläßt. Aus dem Benzolextrakt fällt Petroläther amorphe weiße Flocken, die im evakuierten Exsiccator in ein sprödes Harz übergehen. — 4. Eine Chloroformlösung von 1 Mol Dimerem und 4 At. Brom wird nach achttägigem Stehen im diffusen Tageslicht gelb. Sie hinterläßt beim Eindunsten ein gelbes Öl, dessen ätherische Lösung zur Entfernung überschüssigen freien Broms zunächst mit angesäuerter Kaliumjodidlösung und darauf zur Beseitigung des Jods mit Thiosulfat ausgeschüttelt wird. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung ist eine hellgelbe plastische Masse, die kein ursprüngliches Dimeres enthält (vollkkommen in Benzol löslich) und zur Hauptsache wohl aus einem Dibromid bestanden hat.

0,2048 g gaben 0,1269 g AgBr.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4Br_2$:		Gefunden:
Br	32,19	26,39 %.

Hydrogenisierungsversuche: Durch Natriumamalgam wird das Dimere B in seiner Eisessig- oder alkoholisch-essigsauren Lösung nicht verändert; desgleichen nicht bei Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig oder mit amalgamiertem Zink und roher Salzsäure nach Clemmensen.[1]) — Natriumamalgam

[1]) Ber. 46, 1838 (1913).

erzeugt in einer wäßrig-alkalischen Lösung der dimeren Säure eine knetbare Masse, Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150° ein braunes Harz, aus dem ein krystallinisches Produkt nicht zu isolieren war. — Bei dem katalytischen Verfahren nach Paal mit einem auf Magnesiumoxyd niedergeschlagenen Palladium bildet sich in der alkoholischen Lösung des Dimeren B ein Harz ungesättigten Charakters, aus dem ein einheitliches Produkt nicht gewonnen werden konnte. — 1,06 g Natriumsalz des Dimeren (entsprechend 1 g freier Säure) wurden in wäßriger Lösung mit einem auf Tierkohle niedergeschlagenen Palladium langsam hydrogenisiert. In $2^1/_2$ Stunden waren 68,4 ccm, in den darauf folgenden $7^1/_2$ Stunden 58,2 ccm Wasserstoff aufgenommen. Ber. für 4 Atome H = 128 ccm. Von diesem Zeitpunkte an war der Verbrauch an Wasserstoff so gering (in einer halben Stunde nur Bruchteile eines ccm), daß der Versuch abgebrochen wurde. Beim Ansäuern der vom Katalysator abfiltrierten Lösung fiel eine graue amorphe Masse nieder. Sie wurde mit Benzol ausgezogen und der Extrakt freiwillig verdunstet. Hierbei bildeten sich benzolhaltige Krystalle (Schmp. 60° bzw. 135—140°), die aus wäßrigem Alkohol in Nadeln (Schmp. 151—152°) ausfielen, und die wahrscheinlich das Hexahydroderivat (aus XI),

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CH.CH_2.CH_2.COOH \\ \quad\quad\quad\

mit einigen bei 162° schmelzenden Kryställchen, die als identisch mit der monomeren Cinnamalessigsäure (Schmp. 166°) erkannt wurden (Krystallform, Gelbfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure). Hiernach wird nur A, nicht aber B depolymerisiert. — 2. Durch Bestrahlung mit U. V.-Licht: Krystallpulver der beiden Dimeren 300 Stunden dem Lichte der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt. Beim Dimeren A hatte sich der Schmelzpunkt infolge einer minimalen Harzbildung nur unwesentlich geändert. Beim Dimeren B weit stärkere Verharzung. Monomere Cinnamalessigsäure in beiden Fällen nicht beobachtet.

Monomeres Cinnamalaceton.

Darstellung des reinen Ketons: Man unterwirft das nach Diehl und Einhorn[1]) bei 48stündiger Rührung gewonnene Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation, filtriert das übergegangene Keton ab, löst es in Alkohol von 35—40°, gibt dazu Wasser von gleicher Temperatur, bis die eingetretene Trübung eben bestehen bleibt und läßt etwa 12 Stunden stehen. Hierbei bilden sich vollkommen farblose Nadeln des Ketons (Schmp. 68°). Ausbeute 60%.

Autoxydation im Dunkeln. 10 g Keton verwandeln sich in einer nicht luftdicht verschlossenen, vor Licht geschützten Flasche bei viermonatlicher Aufbewahrung in ein sowohl stechend als auch nach Benzaldehyd und Zimtaldehyd riechendes Öl. Der wäßrige Extrakt des Öles enthielt Oxalsäure (nachweisbar durch das Kalksalz) und Brenztraubensäure (nachweisbar durch ihr Phenylhydrazon). Der wasserunlösliche Teil des Öles wurde mit Wasserdampf behandelt. Der nicht flüchtige Anteil war ein Harz; im Destillate Benzaldehyd. Benzoesäure und Zimtsäure in bekannter Weise nachgewiesen.

Dimeres Cinnamalaceton.

Bei der Belichtung des monomeren Cinnamalacetons entstehen in Abwesenheit von Luft keine Aldehyde oder Säuren, sondern nur ein Dimeres, das von etwa noch unverändertem Monomeren durch Überleiten von Wasserdämpfen befreit wird. Versuche, das Dimere durch Umlösen mit Benzol, Petroläther,

[1]) A. a. O.

Eisessig, Chloroform oder Methylal in krystalliner Form zu erhalten, schlugen fehl. Das Dimere bleibt ein farbloses Harz.

0,1042 g gaben 0,3190 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
0,1144 g „ 0,3511 g CO_2 „ 0,0710 g H_2O.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol (K = 5,1):
0,1233 g in 21,83 g Benzol, $\Delta = 0{,}094°$.
0,2566 g in 21,83 g Benzol, $\Delta = 0{,}193°$.

Berechnet für $(C_{12}H_{12}O)_2$:		Gefunden:	
C	83,68	83,49	83,70 %
H	7,03	6,28	6,95 „
M.-G.	344	306,4	310,6.

Um den Einfluß der Wellenlänge des Lichtes und des Aggregatzustandes auf die Polymerisation zu ermitteln, wurde das monomere Keton teils in fester trockener Form, teils in Suspensionen, in evakuierten Glas-, Uviolglas- oder Quarzglasgefäßen mit Sonnenlicht oder mit der Quarzquecksilberlampe so lange bestrahlt, bis die letzten Krystalle des Ausgangsmaterials verschwunden waren. In allen Fällen entstanden Harze, aus denen das Dimere wie oben isoliert wurde. Die gleichzeitig mit Lösungen ausgeführten Versuche bilden eine Ergänzung hierzu.

Aggregatzustand des Monomeren	Lichtquelle	Evakuierte Gefäße aus	Belichtungsdauer	Prozentgehalt an Dimerem
Trockene Krystalle	Sonne	Glas	2 Monate	100 %
„	U.V.-Lampe	Glas	120 Stunden	100 „
„	U.V.-Lampe	Uviolglas	90 „	100 „
„	U.V.-Lampe	Quarzglas	90 „	100 „
Neutrale wäßrig-alkohol. Suspension	Diffuses Tageslicht	Glas	1 Monat	50 % Dimeres u. 50 „ Monomeres
Salzsaure wäßrig-alkohol. Suspension	Diffuses Tageslicht	Glas	1 „	50 „ Dimeres u. 50 „ Monomeres
Salzsaure wäßrig-alkohol. Suspension	U.V.-Lampe	Quarzglas	400 Stunden	90 „ Dimeres u. 10 „ Monomeres
Benzolische Lösung	Diffuses Tageslicht	Glas	1 Monat	100 % Dimeres
Alkohol. Lösung	Diffuses Tageslicht	Glas	1 „	100 „ Dimeres
Trockene Krystalle	Dunkelheit	Glas	4 Monate	Nur unverändertes Monomeres

Während hiernach die trockenen Krystalle des Cinnamalacetons in einem evakuierten Gefäße nach 4 Monaten unverändert bleiben, entstehen nach zweimonatlicher Insolation in einem Glasrohr (durch Strahlen bis hinab zu $\lambda = 330\ \mu\mu$) unter sonst gleichen Bedingungen 100 % Dimeres. Im kürzerwelligen U.V.-Licht vollzieht sich diese Reaktion mit noch größerer Geschwindigkeit. Da im Uviolglas (durchlässig für Strahlen bis hinab zu $\lambda = 270\ \mu\mu$) und im Quarzglas (durchlässig bis $\lambda = 180\ \mu\mu$) in gleicher Zeit das Maximum der Dimerisation erreicht wird, ist anzunehmen, daß dem U.V.-Gebiet von mittlerer Wellenlänge etwa von $\lambda = 330—270\ \mu\mu$ die Hauptwirkung zuzuschreiben ist. Mit zunehmender Harzbildung nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab, so daß die letzten Krystalle des Monomeren nur sehr langsam verschwinden.

In den Suspensionen ist, im Vergleich zu dem Verhalten der trockenen Krystalle, keine nennenswerte Beschleunigung der Lichtpolymerisation zu erkennen. Das Licht der Quarzquecksilberlampe wirkt naturgemäß intensiver als diffuses Tageslicht. Einschränkend muß zu diesen Versuchen bemerkt werden, daß sich das suspendierte Keton mit fortschreitender Harzbildung zusammenballt und zu Boden setzt. Aus diesem Grunde erklärt sich wohl der geringe Unterschied zwischen dem Verhalten der trockenen und der suspendierten Krystalle.

In Lösungen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit bedeutend größer als unter den eben beschriebenen Bedingungen. Zwischen den benzolischen und alkoholischen Lösungen hat sich kein Unterschied ergeben.

Verhalten des dimeren Cinnamalacetons gegen Amine. 1. Gegen Phenylhydrazin: 1 g Dimeres in alkoholischer Lösung mit der für 1 Mol berechneten Menge Phenylhydrazin in 50prozent. Essigsäure versetzt. Sofort Ausscheidung von gelben Flocken, die sich nach einer halben Stunde zu einem Harzkuchen zusammenballen. Das Harz wird nach dem Abpressen auf Ton spröde und pulverisierbar. Krystallisationsversuche schlugen fehl. 2. Gegen Semicarbazid. Zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Dimerem eine wäßrige Lösung von 1,4 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,4 g Natriumacetat hinzugegeben. Nach 12 Stunden keine Ausscheidung. Auf

Zusatz von Wasser Abscheidung eines farblosen, stickstoffhaltigen, amorphen Pulvers. Krystallisationsversuche mißlangen. 3. Gegen Hydroxylamin. Eine Lösung von 1 g Dimerem in 70 ccm Alkohol mit einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Soda in 5 ccm Wasser versetzt. Reaktionsflüssigkeit nach 12 Stunden in Wasser gegossen und ausgeäthert. Rückstand der ätherischen Lösung ein Harz, das bis zum Ausbleiben der Chlorionenreaktion mit heißem Wasser ausgezogen wird. Das chlorfreie Harz war spröde.

0,1688 g gaben 9,6 ccm N bei 17° und 754 mm.
0,1645 g „ 9,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für	$C_{24}H_{25}O_2N$:	$C_{24}H_{26}O_2N_2$:	Gefunden:	
N	4,91	7,48	6,66	6,77 %.

Oxydation des dimeren Ketons. 1. Mit Kaliumpermanganat: Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 g Dimerem in 50 ccm Methylacetat bei halbstündigem Rühren 2 g Kaliumpermanganat und 1 g Soda in 100 ccm Wasser zugetropft. Nach 12 Stunden vom Braunstein, der noch etwas Dimeres enthielt, abfiltriert. Das Filtrat nach Abdampfen des Methylacetats angesäuert und ausgeäthert. Rückstand des Extraktes roch nach Benzaldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, lieferte beim Erhitzen ein Sublimat von Benzoesäure, enthielt Brenztraubensäure (nachweisbar als Phenylhydrazon). Oxalsäure nicht gefunden. 2. Mit Chromsäure: Eine Eisessiglösung von 2 g Dimerem und 2,5 g Chromsäureanhydrid auf 35—40° bis zur Grünfärbung erwärmt, dann in Wasser gegossen und die abgeschiedenen Produkte mit Sodalösung extrahiert. Beim Ansäuern dieses Auszuges fiel ein Öl aus, in dem nur Benzoesäure nachzuweisen war.

Depolymerisationsversuche. 1. Durch U.V.-Strahlen: 1 g Dimeres gleichmäßig in dünner Schicht ausgebreitet und 200 Stunden dem Licht der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt. Kein Monomeres nachzuweisen. 2. Durch Erhitzen: 1 g Dimeres unter 18 mm Druck im Metallbad auf 250° erhitzt. Zu Anfang gingen einige Tropfen einer schweren Flüssigkeit über. Im Kolben hinterblieb ein dunkelbraunes, sprödes Harz. Monomeres Keton weder im Destillat noch im Rückstand nachzuweisen.

Polymerisation des Cinnamalacetons durch Erhitzen.[1])

1. 1,5 g Keton im Kohlendioxydstrom 6 Stunden auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ein sprödes, braungelbes durchsichtiges Harz, das zur Entfernung etwa noch vorhandenen monomeren Ketons mit Wasserdämpfen destilliert wird. Kein Cinnamalaceton beobachtet. Ätherische Lösung des nicht flüchtigen Harzes in Petroläther eingetropft. Das hierbei gefällte Harz auf sein Molekulargewicht untersucht.

Kryoskopische Bestimmung in Benzol (K = 5,01):
0,1795 g in 17,64 g Benzol, $\Delta = 0{,}099°$.
0,3034 g in 17,64 g Benzol, $\Delta = 0{,}165°$.

Berechnet für $(C_{12}H_{12}O)_3$:		Gefunden:	
M.-G.	516	524	532.

2. 1 g monomeres Keton, 24 Stunden unter gleichen Bedingungen wie bei 1. erhitzt, verwandelt sich in ein etwas dunkleres, aber sonst gleiches Produkt wie oben.

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol (K = 5,01).
0,2279 g in 17,64 g Benzol, $\Delta = 0{,}110°$.

Berechnet für $(C_{12}H_{12}O)_3$:		Gefunden:
M.-G.	516	599.

[1]) Vgl. Herzog u. Kreidl, a. a. O., ferner auch S. 137.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe.

(3.—5. Mitteilung.[1])

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Die nachstehenden 3 Arbeiten bringen in erster Linie neues Tatsachenmaterial. Wie sich die festgestellten Erscheinungen am zweckmäßigsten deuten lassen, und welche theoretischen Schlüsse sich aus den Beobachtungen ergeben, soll erst nach Abschluß weiterer Untersuchungen im Zusammenhang erörtert werden, wenn auch einzelne Fragen bereits jetzt kurz berührt werden müssen.

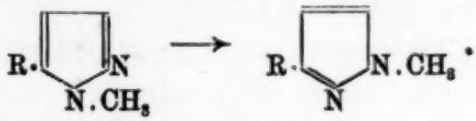
Ein Teil der für diese Arbeiten erforderlichen Mittel wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür ich ergebensten Dank sage.

III. Über das 3,5-Methyl-chlor-pyrazol und seine Alkylderivate.

Von

K. v. Auwers und **F. Niemeyer.**

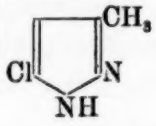
H. Broche und der eine von uns[2]) haben seinerzeit festgestellt, daß 1,5-Dimethyl-pyrazole ohne weitere Substituenten unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht existenzfähig sind, sondern sich sofort in die isomeren 1,3-Derivate umlagern.

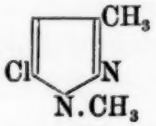


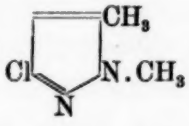
[1]) 1. und 2. Mitteilung: Ber. 55, 3880 (1922); 58, 528 (1925).
[2]) Ber. 55, 3880 (1922).

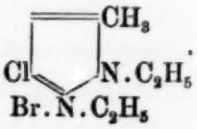
Die Vermutung, daß dies allgemein für einfache 1,5-Dialkyl-pyrazole gilt, ist zwar noch nicht experimentell geprüft worden, darf aber als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.

Noch vor der Veröffentlichung jener Versuche erschien eine Arbeit von Rojahn[1]), aus der hervorging, daß der Eintritt eines Chloratoms in den Kern des Pyrazols die Stabilitätsverhältnisse der alkylierten Pyrazole anscheinend tiefgreifend verändert. Rojahn fand nämlich, daß aus dem Natriumsalz des bereits von Michaelis und Lachwitz[2]) dargestellten 3-Methyl-5-chlor-pyrazols (I) und Jodmethyl nicht das erwartete, bereits bekannte 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol (II) entsteht, sondern eine neue Verbindung, die kaum etwas anderes als das isomere 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol (III) sein konnte.

I. 

II. 

III. 

IV. 

Die gleiche Struktur — nach III — nahm Rojahn auch für das in analoger Weise gewonnene Äthyl- und Benzyl-derivat des Methyl-chlor-pyrazols an. Wurde die Methylierung des Natriumsalzes nicht durch Jodmethyl, sondern durch Toluol-p-sulfosäure-methylester bewirkt, so trat zwar die bekannte 1,3-Dimethylverbindung im Reaktionsgemisch auf, aber das neue Isomere bildete doch bei weitem das Hauptprodukt.

Besonders bemerkenswert war die Angabe von Rojahn, daß ein quartäres Diäthyl-chlor-pyrazolium-bromid, dem die Formel IV zugeschrieben wird, durch Abspaltung von Bromäthyl in ein Äthyl-methyl-chlor-pyrazol übergeht, das vermutlich nach III gebaut ist.

Wie man sieht, stehen diese Beobachtungen in starkem Gegensatz zu dem Verhalten der nicht-chlorierten Dialkyl-pyrazole und widersprechen vor allem der seinerzeit neben anderen Möglichkeiten in Betracht gezogenen Annahme, daß die Nichtexistenz der einfachen 1,5-Dialkyl-pyrazole auf einer Abstoßung der elektrochemisch gleichartigen Substituenten beruhen könne.

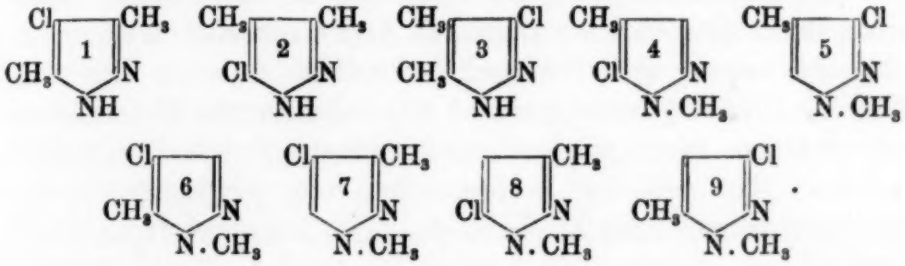
---

[1]) Ber. **55**, 2959 (1922).
[2]) Ber. **43**, 2106 (1910).

Es war daher erforderlich, die Struktur der Rojahnschen Dialkyl-chlor-pyrazole einwandfrei festzustellen und ihr gesamtes Verhalten genau zu untersuchen; eine Aufgabe, der wir uns im Einverständnis mit Hrn. Rojahn unterzogen haben.

Dimethyl-chlor-pyrazole.

Rojahns Beweis für die Konstitution seines neuen Dimethyl-chlor-pyrazols ist indirekter Art, denn er beruht darauf, daß von den Formeln der 9 möglichen Strukturisomeren, die man unter Beibehaltung des üblichen Schemas für den Pyrazolring konstruieren kann, 8 nicht in Betracht kommen, so daß nur eine übrig bleibt, die als richtig angenommen wird.



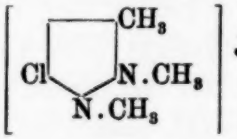
Die ersten 3 Formeln scheiden aus, weil die betreffenden Verbindungen alkalilöslich sein müßten, die fragliche Substanz aber alkaliunlöslich ist. Die folgenden 4 sind abzulehnen, weil das Rojahnsche Pyrazol sich leicht bromieren und nitrosieren läßt, nach allen Erfahrungen in der Pyrazolchemie demnach in 4-Stellung nicht substituiert sein kann. Pyrazol Nr. 8 ist bekannt und seine Struktur bewiesen. Also muß dem neuen Pyrazol die Formel 9 = III erteilt werden.

Man wird diesen Schluß als begründet und wahrscheinlich richtig, aber nicht als zwingend ansehen. Den Einwand, daß in dem fraglichen Körper der Pyrazolring anders als gewöhnlich gebaut sein könne, wird man allerdings kaum erheben, da alle bisherigen Untersuchungen entschieden gegen das Vorhandensein eines Dreirings in irgendwelchen Pyrazolderivaten sprechen. Ebensowenig kann nach der ganzen Sachlage eine andere Strukturformel ernstlich in Frage kommen. Aber die Möglichkeit einer Raumisomerie durfte angesichts mancher Beobachtungen bei anderen Pyrazolderivaten und der noch ungeklärten Isomerieverhältnisse bei den Acylderivaten der Ind-

azole nicht von vornherein als völlig ausgeschlossen bezeichnet werden.

Der theoretisch einfachste Weg, um die Frage nach der Struktur des Rojahnschen Dimethyl-chlor-pyrazols zu entscheiden, war der, in Anlehnung an die Methoden zur Synthese von 1-Phenyl-3-pyrazolonen das 1,5-Dimethyl-pyrazolon-(3) darzustellen und dieses dann auf bekannte Weise in das entsprechende 3-Chlor-pyrazol umzuwandeln. Alle Versuche, durch Kondensation von sym. Diformyl-methyl-hydrazin mit Acetessigester zu dem gewünschten Pyrazolon zu gelangen, scheiterten jedoch und sollen nicht im einzelnen geschildert werden.

Da somit der direkte Weg nicht gangbar war, mußte man suchen, auf dem Umweg über die aus den alkylierten Chlorpyrazolen entstehenden quartären Salze zum Ziel zu gelangen. Für das zuerst von Hadank[1]) erhaltene flüssige, bei 157° siedende Dimethyl-chlor-pyrazol steht die Formel II fest, denn der Körper kann aus einem Dimethyl-pyrazolon gewonnen werden, das bei der Kondensation von Acetessigester mit Methylhydrazin entsteht, also das 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) ist.[2]) Liegt in dem Rojahnschen Isomeren die Verbindung III vor, so war mit großer Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht völliger Sicherheit, zu erwarten, daß durch Anlagerung von Jodmethyl beide Pyrazole ein und dasselbe Trimethyl-chlor-pyrazolium-jodid von der Formel V

V. 

liefern würden, in dem beide Stickstoffatome mit Methyl verbunden sind. Es entstand in der Tat aus beiden Pyrazolen das gleiche Salz, und es galt nun, die Stellung der Methylgruppen in ihm festzustellen. Zu diesem Zweck behandelte man das Jodid vorsichtig mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali und erhielt dabei einen Körper, der die Eigenschaften des 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5)[3]), des sogen. „1-Methyl-anti-

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1908, S. 51.

[2]) Knorr, Ann. Chem. **279**, 236 (1894); Hadank, a. a. O., S. 35.

[3]) Hadank, a. a. O., S. 49; Michaelis u. Lachwitz, a. a. O., S. 2109; Knorr, Ber. **39**, 3267 (1906).

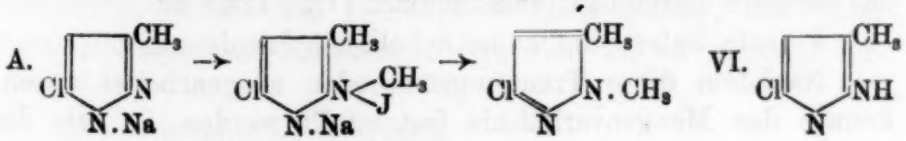
pyrins" besaß. Zur Sicherheit wurden Vergleichspräparate durch Methylierung sowohl des 3-Methyl- wie des 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) dargestellt, mit deren Hilfe die Identität unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte. Daß aber im Trimethyl-pyrazolon beide Stickstoffatome mit Methylgruppen beladen sind, beweist die von Knorr (a. a. O.) angeführte Spaltung der Verbindung durch Alkali, bei der sym. Dimethylhydrazin erhalten wurde.

Man könnte gegen die Beweiskraft dieses Versuches einwenden, daß bei ihm das Dimethylhydrazin nur in wenig befriedigender Ausbeute entsteht, und Reaktionen, die durch starkes Alkali bei der hohen Temperatur von 190° bewirkt werden, für Konstitutionsbestimmungen überhaupt nicht geeignet sind. Wir haben daher umgekehrt das „1-Methyl-antipyrin" aus Acetessigester und sym. Dimethylhydrazin aufgebaut, wobei man nur auf dem Wasserbad gelinde zu erwärmen braucht, molekulare Umlagerungen also ausgeschlossen erscheinen. Auch das auf diesem Wege erhaltene Produkt erwies sich mit den anderen identisch.

Endlich wurde noch das quartäre Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt und der gleiche Körper aus dem Trimethyl-pyrazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid dargestellt. Beide Präparate entsprachen im wesentlichen der Beschreibung, die Michaelis und Lachwitz von dem Körper geben.

Durch diese Versuche ist die Struktur dieser quartären Salze völlig sichergestellt, und daraus ergibt sich weiter, daß die beiden Dimethyl-chlor-pyrazole strukturisomer in dem bereits von Rojahn vertretenen Sinne sind.

Nicht so geklärt ist dagegen die Konstitution des als Ausgangsmaterial dienenden Monomethyl-chlor-pyrazols und seiner Salze. Michaelis und Lachwitz haben dem Körper ohne nähere Begründung die Formel I gegeben, und Rojahn hat sie übernommen. Er formuliert das Natriumsalz entsprechend und ist geneigt, die Entstehung des 1,5-Dimethylderivats durch einen Anlagerungs- und Abspaltungsprozeß nach dem Schema A



zu erklären. Man kann jedoch dem Stammpyrazol mit demselben Recht die Formel VI zuschreiben und von ihr das Natriumsalz ableiten. Die Entstehung der Rojahnschen Verbindung bei der Methylierung wäre dann ein einfacher Substitutionsvorgang, während das Hadanksche 1,3-Derivat das Produkt einer andersartigen Umsetzung wäre.

Ohne uns schon jetzt auf eine Erörterung dieser schwierigen Frage einzulassen, teilen wir folgende Tatsachen mit:

In der Regel entstehen bei der Methylierung beide Isomere nebeneinander. Da ihre Siedepunkte um fast 50° auseinander liegen, läßt sich selbst bei kleinen Mengen durch sorgfältige fraktionierte Destillation eine recht weitgehende Trennung erzielen, so daß dieses Verfahren regelmäßig an erster Stelle zu empfehlen ist. Eine andere Scheidung beruht auf der ungleichen Basizität der beiden Pyrazole. Das 1,3-Derivat ist, ebenso wie seine Homologen, eine stärkere Base als das 1,5-Isomere und bleibt daher gelöst, wenn man eine Lösung des Isomerengemisches in starker Salzsäure mit Wasser verdünnt, während die schwächere Base sich ausscheidet. Man kann auch umgekehrt das Gemisch mit einer Salzsäure schütteln, die gerade stark genug ist, um das 1,3-Derivat aufzunehmen. In beiden Fällen trennt man das Öl von der salzsaure Lösung durch wenig Äther und arbeitet dann die ätherische und die salzsaure Lösung in bekannter Weise auf. Eine vollständige Scheidung der Isomeren läßt sich jedoch auf diesem Wege nicht erzielen. Am besten trennt man die Basen, wenn es sich um kleine Mengen oder die letzte Reinigung handelt, über ihre Perchlorate. Fügt man zu einer Lösung des Basengemisches in viel Chloroform eine Mischung von 1 Tl. Überchlorsäure und 10 Tln. Essigsäureanhydrid und verdünnt dann vorsichtig mit Äther, so fällt das Perchlorat des flüssigen Pyrazols, das bei 148—149° schmilzt, aus. Man filtriert schnell, saugt aus dem Filtrat Äther und Chloroform im Vakuum bis auf einen kleinen Rest ab, nimmt den Rückstand in Aceton auf und scheidet nunmehr durch erneuten Zusatz von Äther das isomere Perchlorat vom Schmp. 173—174° ab.

Pikrate liefern die Dimethyl-chlor-pyrazole nicht.

Nachdem diese Trennungsmethoden ausgearbeitet waren, konnte das Mengenverhältnis festgestellt werden, in dem die

someren Basen bei den verschiedenen Methylierungsversuchen entstanden.

Rojahn erhielt aus dem Natriumsalz des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols und Toluol-p-sulfosäure-methylester in ätherischer Lösung etwa 70% 1,5- und 30% 1,3-Dimethylderivat. Noch etwas mehr zugunsten der 1,5-Verbindung war das Verhältnis verschoben, als wir das Pyrazol mit wäßriger Lauge und Dimethylsulfat methylierten. Aus dem Silbersalz des Pyrazols, das in irgendeiner Form freies Pyrazol — vielleicht als Doppelverbindung — beigemengt enthielt, wurden die beiden Isomeren etwa zu gleichen Teilen gewonnen. Ebenso entstanden beide Basen nebeneinander, als man auf eine ätherische Lösung des Methyl-chlor-pyrazols Diazomethan einwirken ließ.[1])

Diese Ergebnisse erwecken den Eindruck, daß bei der Methylierung des Pyrazols unter allen Umständen beide Isomere gebildet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall; denn als wir unter genauer Befolgung der Rojahnschen Vorschrift das Natriumsalz des Pyrazols in absolutem Äther mit Jodmethyl erhitzten, erhielten wir ausschließlich das 1,5-Derivat; das Isomere konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Führte man dagegen den Versuch mit feuchtem Äther aus, so entstand neben dem gleichen Hauptprodukt eine kleine Menge des 1,3-Isomeren. Da das Natriumsalz des Methyl-chlor-pyrazols schon durch geringe Mengen von Wasser hydrolytisch gespaltet wird, war bei dem letzten Versuch neben dem Salz auch das freie Pyrazol vorhanden. Aus der Gesamtheit der Versuche geht also hervor, daß bei der Methylierung von freiem Methyl-chlor-pyrazol regelmäßig beide Dimethylverbindungen — in wechselndem Mengenverhältnis — auftreten, während das Natriumsalz bei genügendem Ausschluß von Feuchtigkeit nur das 1,5-Derivat liefert. Fraglich bleibt noch, wie sich das reine Silbersalz des Pyrazols unter den gleichen Bedingungen verhält.

Erwähnt sei noch, daß alle Versuche, in den Dimethyl-chlor-pyrazolen das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, scheiterten, ebenso wie es Rojahn nicht gelang, das Chlor gegen Hydroxyl auszutauschen. An sich ist es ja nicht ver-

[1]) Versuch von Hrn. H. Mauss.

wunderlich, daß Chlor in einem heterocyclischen „aromatischen" Ring festhaftet, doch bestehen in dieser Beziehung offenbar Unterschiede bei verwandten Verbindungen, denn Sarasin[1]) konnte gechlorte Alkyl-imidazole durch Natrium und Alkohol ohne Schwierigkeit zu den Stammsubstanzen reduzieren.

Auch die Methylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5) führt je nach den Arbeitsbedingungen zu verschiedenen Produkten. Erhitzt man das Pyrazolon mit Jodmethyl allein im Rohr auf 100°, so entstehen nebeneinander das schon lange bekannte 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 117° und das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5). Das von Rojahn entdeckte 1,5-Dimethylderivat scheint sich bei dieser Arbeitsweise nicht zu bilden; wenigstens konnten wir es in keinem Falle nachweisen. Umgekehrt erhielten wir bei der Nacharbeitung eines Rojahnschen Versuches[2]) aus dem Pyrazolon, Jodmethyl und Natriummethylat, wie Rojahn, neben dem Trimethyl-pyrazolon nur das 1,5-Dimethylderivat vom Schmp. 173° oder 174°, kein 1,3-Dimethyl-pyrazolon. Alkali scheint also auch in diesem Falle die Bildung von 1,5-Dimethylderivaten zu begünstigen. Es sei jedoch bemerkt, daß die Aufarbeitung der Reaktionsgemische bei diesen Versuchen und die Isolierung der einzelnen Produkte in reinem Zustande viel schwieriger sind als bei der Methylierung des Methyl-chlor-pyrazols; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß bei den einzelnen Versuchen kleine Mengen der vergeblich gesuchten Isomeren doch vorhanden waren, sich aber der Beobachtung entzogen. Der von Rojahn einmal erhaltene Körper vom Schmp. 181—182°, in dem er ein unbekanntes Dimethyl-pyrazolon vermutet, trat nicht auf.

Um den Überblick über die im Vorstehenden besprochenen Körper und ihren genetischen Zusammenhang zu erleichtern, geben wir in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der teils von anderen Forschern, teils von uns ausgeführten Versuche, aus denen sich die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zueinander und ihre Konstitution ergeben.

---

[1]) Helv. 6, 375 (1923).
[2]) A. a. O., S. 2968.

Tabelle I. Methylierte Pyrazolone und Chlor-pyrazole.

Äthyl-methyl-chlor-pyrazole.

Für die Gewinnung quartärer Pyrazoliumsalze mit ungleichen Substituenten an den beiden Stickstoffatomen, die zu den weiter unten zu besprechenden Versuchen dienen sollten, wurden Äthyl- und Benzylderivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols dargestellt.

Die Bereitung der äthylierten Pyrazole gelang ohne Schwierigkeit. Wenn man das Ausgangsmaterial in wäßriger Lauge oder in alkoholischer Natriumäthylatlösung mit Bromäthyl behandelte, entstanden regelmäßig das 1,3- und das 1,5-Äthyl-methyl-derivat nebeneinander und konnten durch sorgfältige Fraktionierung getrennt werden. Beide Verbindungen sind farblose Öle; ihren Siedepunkten nach darf man das bei 167° siedende Isomere als das 1,3-Derivat, das bei 217° siedende als das 1,5-Derivat ansehen, womit auch der Unterschied in der Basizität im Einklang steht. Ferner stimmt dazu die Tatsache, daß Rojahn[1]) aus dem Natriumsalz bei Ausschluß von Feuchtigkeit, wie bei der Methylierung, nur das hochsiedende Isomere erhielt, während bei unseren Versuchen beide Basen in ungefähr gleichen Mengen gebildet wurden.

Pikrate geben auch diese Verbindungen nicht, wohl aber Perchlorate, deren verschiedene Löslichkeitsverhältnisse (vgl. experim. Teil), wie bei den Dimethyl-chlor-pyrazolen, zur Trennung der beiden Isomeren benutzt werden können. Jedoch wirkt die große Empfindlichkeit der Salze gegen Feuchtigkeit — an der Luft zerfließen sie sofort — hierbei störend; nur bei raschem Arbeiten und möglichstem Ausschluß feuchter Luft gelingt die Trennung in befriedigender Weise. Das Perchlorat des niedrig siedenden Isomeren schmilzt bei 99°, das des hochsiedenden bei 138—139°.

Benzyl-methyl-chlor-pyrazole.

Zur Benzylierung des Methyl-chlor-pyrazols erhitzte man dieses zunächst mit Benzylchlorid allein ohne irgendwelchen Zusatz auf 100° oder 130—140°. Es entstanden regelmäßig Gemische, in denen ein niedriger siedender Bestandteil

[1]) A. a. O., S. 2966.

($Sdp._{13} = 146°$) bedeutend überwog; das höher siedende Isomere ($Sdp._{13} = 177—180°$) bildete sich nur in geringer Menge. Da die Verbindungen weder Pikrate noch Perchlorate lieferten, trennte man die Isomeren zunächst nach Möglichkeit durch oft wiederholte fraktionierte Destillation. Die völlige Reinigung geschah dann über die Chlorhydrate. Aus absolut ätherischer Lösung fällt nämlich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Salz des niedriger siedenden Pyrazols als festes, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliches krystallinisches Pulver aus, während sich das Chlorhydrat des Isomeren unter gleichen Umständen als dickes Öl abscheidet. Setzt man aus den Salzen die Basen in Freiheit und wiederholt mit jeder diese Operationen 3—4 mal, so erhält man schließlich Präparate, die keine Beimengungen mehr erkennen lassen.

Nimmt man die Benzylierung des Methyl-chlor-pyrazols in Gegenwart von Alkali, sei es in alkoholischer, sei es in ätherischer Lösung, vor, so entsteht umgekehrt fast ausschließlich das hoch siedende Benzylderivat neben sehr geringen Mengen des Isomeren.

Beide Verbindungen sind farblose, ziemlich dickflüssige Öle von sehr schwach basischem Charakter; selbst von konzentrierter Salzsäure werden sie nur wenig und von starker Bromwasserstoffsäure nur mäßig gelöst und fallen bei geringem Wasserzusatz sofort wieder ans.

Ein Benzyl-methyl-chlor-pyrazol ist bereits von Bosz[1]) in alkoholisch-alkalischer Lösung gewonnen worden. Später hat Rojahn (a. a. O.) dieselbe Substanz bei der Benzylierung des Natriumsalzes vom Methyl-chlor-pyrazol erhalten. Daß diese Verbindung identisch ist mit dem hochsiedenden Bestandteil unseres Isomerengemisches, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Sdp.	t	d_4^t	$d_4^{20°}$
Präparat von Bosz. . .	299—300°	23°	1,1664	1,170
Hochsied. Benzylderivat .	177—180° (13″)	21,4°	1,1716	1,173
Niedrigsied. Benzylderivat	146° (13″)	21,1°	1,1597	1,161

Bestätigt wird dies durch das Verhalten bei der Bromierung, denn unser hochsiedendes Isomeres lieferte ein 4-Bromderivat vom Schmp. 62—63°, das einem von Bosz[2])

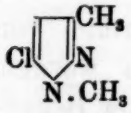
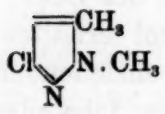
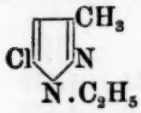
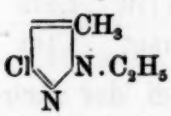
[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1909, S. 31. [2]) A. a. O., S. 34.

erhaltenen Bromierungsprodukt vom Schmp. 60,5° entspricht, während das 4-Bromderivat unserer niedrigsiedenden Verbindung ölig blieb.

Bosz faßt sein Benzylierungsprodukt als das 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol auf, hat aber vermutlich die Formulierung als 1-Benzyl-5-methyl-chlor-pyrazol gar nicht in Erwägung gezogen, da die hier in Frage kommenden Isomerieverhältnisse damals noch nicht bekannt waren. Rojahn hat bereits die Richtigkeit der von Bosz gewählten Formel angezweifelt und betrachtet die Verbindung als ein Gegenstück zu dem von ihm aufgefundenen neuen Dimethyl-chlor-pyrazol, d. h. als das 1,5-Benzyl-methylderivat, ohne allerdings einen Beweis dafür zu erbringen.

Nachdem jetzt 3 Paare isomerer Dialkyl-chlor-pyrazole bekannt und ihre physikalischen Eigenschaften etwas genauer erforscht sind, kann man schon allein aus den Konstanten dieser Verbindungen ihre Struktur mit hinreichender Sicherheit erkennen. Zum Beweis diene die folgende Tabelle II, der wir zum Vergleich in Tab. III eine Zusammenstellung der $E\Sigma$-Werte dieser Substanzen beifügen.

Tabelle II.

Formel	Siedep.	t	d_4^t	n_{He}^t	d_4^{20}	n_{He}^{20}
	157–158°	17,6°	1,1367	1,48765	1,134	1,487
	210–212°	99,2°	*1,0823*[1]	*1,46482*[1]	[1,160][2]	[1,501][2]
	167–168°	17,2°	1,0934	1,48263	1,091	1,481
	217°	17,0°	1,1201	1,49443	1,117	1,493

[1]) Werte bei höherer Temperatur sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

[2]) Eingeklammerte Werte sind unsicher.

Tabelle II (Fortsetzung).

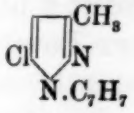
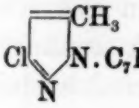
Formel	Siedep.	t	d_4^t	n_{He}^t	d_4^{20}	n_{He}^{20}
	146° (13′)	21,1°	1,1597	1,55514	1,161	1,556
	177–180° (13″)	21,4°	1,1716	1,56182	1,173	1,563

Tabelle III.

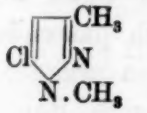
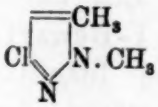
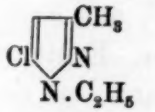
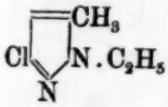
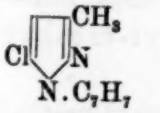
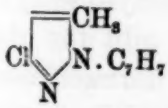
Formel	t	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$	$E\,\Sigma_D^{20}$
	17,6°	−0,27	−0,30	−12 %	−13 %	−0,3
	99,2°	*−0,07*	*−0,08*	*−12 %*	—	−0,35
	17,2°	−0,21	−0,24	−12 %	−13 %	−0,25
	17,0°	−0,30	−0,33	−13 %	−13 %	−0,35
	21,1°	−0,16	−0,18	− 2 %	− 2 %	−0,2
	21,4°	−0,18	−0,19	− 2 %	− 2 %	−0,2

Tabelle III zeigt, daß man aus den spezifischen Exaltationen der Verbindungen keine Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen kann, was bereits frühere Beobachtungen in der Pyrazolreihe gelehrt hatten.[1]) Dagegen sind Siedepunkt,

[1]) Auwers u. Kohlhaas, Ann. Chem. 437, 54 (1924).

Dichte und Brechungsindex bei den Isomeren charakteristisch verschieden; man kann daher aus Tabelle II ohne weiteres entnehmen, daß das hochsiedende Benzylderivat entgegen der Annahme von Bosz die 1-Benzyl-5-methylverbindung ist.

Um trotzdem womöglich noch einen chemischen Beweis für die Struktur der beiden Benzyl-methyl-chlor-pyrazole zu erbringen, versuchte man sie vom 3-Methyl-pyrazolon aus synthetisch zu gewinnen. Als man zu diesem Zweck zunächst das Pyrazolon in Gegenwart von Alkali benzylierte, erhielt man ein Gemisch verschiedener Produkte, das noch weit schwerer zu zerlegen war als die Mischung der Benzyl-chlor-pyrazole. Denn die beiden Substanzen, um die es sich im wesentlichen handelte, waren in Säuren, Ätzalkalien, Soda und Ammoniak gleichermaßen löslich und waren sich auch im übrigen sehr ähnlich. Schließlich gelang es, durch passende Behandlung mit Alkohol eine leidliche Trennung zu erzielen. Der in diesem Mittel löslichere Körper erwies sich durch seinen Schmp. 174—175° als das bereits bekannte 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5); überdies wurde seine Identität durch direkten Vergleich mit einem Präparat bestätigt, das nach der Methode von Curtius und Schneiders[1]) aus Acetessigester und Benzylhydrazin gewonnen worden war. Erhitzen mit Phosphoroxychlorid verwandelte diese Substanz in ein Benzyl-methyl-chlor-pyrazol, das unter 13 mm Druck bei 148° bis 150° siedete und bei 20° die Dichte 1,165 besaß, mithin das niedrigsiedende Isomere des auf anderem Weg erhaltenen Gemisches von Benzylderivaten darstellte. Die höhersiedende Substanz muß darnach die 1,5-Benzyl-methylverbindung sein.

Für das schwer in Alkohol lösliche isomere Benzyl-methyl-pyrazolon, das bei 224—226° schmilzt — Bosz gibt für ein unreines Präparat den Schmp. 199° an — bleibt darnach nur die Formel des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) übrig. Die Überführung in das entsprechende Chlor-pyrazol gelang leider nicht, da beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid entweder keine Einwirkung stattfand oder die Masse verkohlte, wie überhaupt die Umwandlung der 3-Pyrazolone in Chlor-

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 50 (1912).

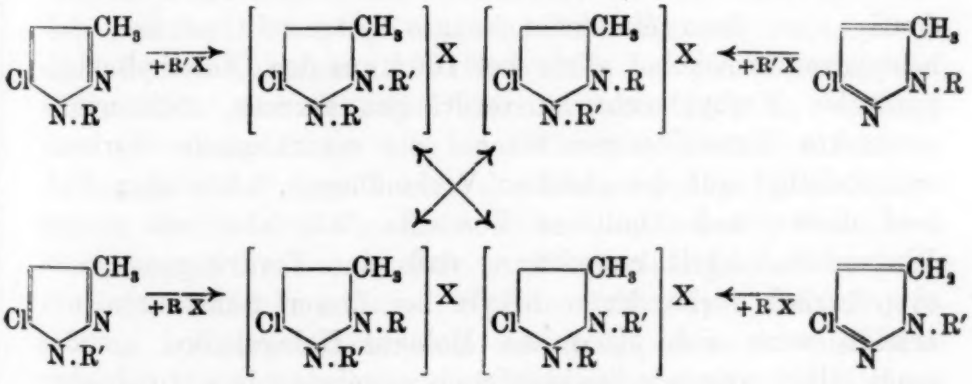
pyrazole bekanntlich schwieriger ist, als die der 5-Pyrazolone. Auch erlaubte die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge keine systematischen Versuche.

Erwähnt sei noch, daß beim Erhitzen des 3-Methylpyrazolons mit Benzylchlorid ohne Alkali keiner der beiden eben besprochenen Körper entstand, sondern zwei neue alkaliunlösliche Verbindungen, von denen die eine bei 142—143°, die andere bei 154—155° schmolz. Die Substanzen wurden bis jetzt nicht untersucht.

Bildung und Spaltung quartärer Salze.

Um den im ersten Teil dieser Arbeit für die Konstitution der hier behandelten Dialkyl-chlor-pyrazole erbrachten Beweis durch einen zweiten zu ergänzen und gleichzeitig Erfahrungen über die Haftfestigkeit der Alkyle in diesen Verbindungen zu sammeln, stellten wir auf verschiedenen Wegen durch Anlagerung von Halogenalkyl an jene tertiären Basen quartäre Salze dar und untersuchten ihre Isomerieverhältnisse und die Art ihrer Spaltung.

Ist in den quartären Salzen, wie nach neueren Anschauungen anzunehmen, das Halogen nicht an ein bestimmtes Stickstoffatom, sondern ionogen an den ganzen Komplex gebunden, so kann man für die Bildung der Pyrazoliumsalze folgendes allgemeine Schema aufstellen (X = Halogen):



Durch Anlagerung des gleichen Halogenalkyls an strukturisomere Pyrazole sollten also strukturverschiedene, durch Anlagerung passender ungleicher Halogenalkyle dagegen sozusagen „über Kreuz“ identische quartäre Salze entstehen,

wie dies in ähnlicher Weise bei den entsprechenden Indazolderivaten der Fall ist.[1])

Die experimentelle Ausführung dieses Gedankens gestaltete sich erheblich schwieriger und das Ergebnis zunächst weniger beweiskräftig, als man erwartet hatte.

Erstens war es in vielen Fällen nicht leicht, die gewünschten Pyrazoliumsalze in den für die Untersuchung erforderlichen Mengen zu gewinnen. Die Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren N-Methyl- und N-Äthylderivate verlief allerdings glatt, blieb aber bei den entsprechenden Benzylverbindungen selbst bei tagelanger Dauer des Versuchs sehr unvollkommen. Bei der umgekehrten Reaktion, der Anlagerung von Jodäthyl und Jodbenzyl an die beiden Dimethyl-chlor-pyrazole kam, abgesehen von dem langsamen Verlauf auch dieser Anlagerungen, der Übelstand hinzu, daß leicht eine mehr oder weniger weitgehende Verdrängung von Methyl durch die schwereren Radikale stattfand. Es mußte daher jeweils erst die passende Temperatur ausgeprobt werden, bei der einerseits die Addition noch standfand, andererseits keine Verdrängungsgefahr bestand. Übrigens durfte auch bei der Anlagerung von Jodmethyl an die Benzylderivate nicht zu hoch erhitzt werden, da das quartäre Salz leicht wieder zerfiel. Versuche darüber, ob bei diesen Umsetzungen Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol günstig oder schädlich für den Verlauf der Reaktion ist, fielen nicht eindeutig aus; denn einerseits konnte festgestellt werden, daß beispielsweise Alkohol allein bei 100° aus den Dimethyl-chlorpyrazolen Methyl nicht zu verdrängen vermag, andererseits verstärkte überschüssiger Alkohol die verdrängende Wirkung von Jodäthyl auf die gleichen Verbindungen. Aus dem Verlauf dieser und ähnlicher Versuche läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit entnehmen, daß eine Verdrängung eines ursprünglich vorhandenen Alkyls bei diesen Substanzen nur erfolgt, wenn sich zuvor ein Molekül Halogenalkyl an das jenes Alkyl tragende Stickstoffatom angelagert hat. In gleicher Weise hat bereits Rojahn[2]) einen von ihm, allerdings bei

---

[1]) Auwers u. Düesberg, Ber. 53, 1186 (1920).
[2]) A. a. O., S. 2964.

weit höherer Temperatur, beobachteten Verdrängungsprozeß zu erklären versucht. Einzelheiten über unsere Beobachtungen finden sich im experimentellen Teil.

Eine weitere, noch größere Schwierigkeit bot die Entscheidung, ob jeweils zwei auf verschiedenen Wegen dargestellte Pyrazoliumsalze identisch oder isomer waren. Während die analogen Verbindungen anderer Körpergruppen, beispielsweise der Indazole, in der Regel durch bestimmte Schmelzpunkte gut charakterisiert sind und strukturisomere Salze sich durch verschiedene Schmelzpunkte unterscheiden, ist dies bei diesen Methyl-chlor-pyrazoliumsalzen nicht der Fall. Vielfach erhält man auch durch noch so häufiges Umkrystallisieren oder Umfällen keine Präparate von konstantem und scharfem Schmelzpunkt, da das Schmelzen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens früher oder später eintritt. Ferner schmelzen manche dieser Salze im offenen Röhrchen beträchtlich höher als im geschlossenen, während bei anderen dieser Unterschied kaum oder gar nicht besteht. Diese Erscheinungen hängen damit zusammen, daß alle diese quartären Salze bei höherer Temperatur in tertiäres Salz und Halogenalkyl zerfallen, und die Neigung zu diesem Zerfall bei den einzelnen Substanzen verschieden stark ausgeprägt ist. Noch schlimmer ist, daß in der Regel strukturisomere Salze dieser Gruppe praktisch gleiche Schmelzpunkte besitzen und in Mischung keine Depressionen aufweisen. So schmelzen z. B. das 1-Methyl-2-äthyl- und das 1-Äthyl-2-methyl-derivat beide für sich und gemischt im offenen Röhrchen bei 184—185°, im geschlossenen bei 182—183°, und für die beiden strukturisomeren Methylbenzyl-verbindungen und ihre Mischungen sind 215—216° (offen) und 214° (geschlossen) die Schmelzpunkte. Das Gesagte gilt in erster Linie für die Jodide, aber bei den Bromiden sind, soweit unsere vereinzelten Beobachtungen reichen, die Verhältnisse nicht anders. Mitunter fallen auch die Schmelzpunkte homologer Salze fast zusammen, denn beispielsweise schmilzt das Diäthyl-methyl-chlor-pyrazolium-jodid bei 184—186°, also bei der gleichen Temperatur wie die Methyläthyl-derivate. Man kann daher bei Verdrängungsversuchen, bei denen die eine oder die andere dieser Substanzen entsteht, nur auf analytischem Wege entscheiden, welche jeweils vorliegt.

In anderen Körpergruppen lassen sich meist derartige quartäre Haloide leicht in schwer lösliche, gut charakterisierte Pikrate umwandeln, deren Schmelzpunkte man in Zweifelsfällen zur Entscheidung benutzen kann. Pikrate lassen sich aber aus den gechlorten Pyrazoliumsalzen nicht herstellen. Perchlorate sind allerdings erhältlich und da isomere Pyrazolium-perchlorate in den von uns untersuchten Fällen einigermaßen verschiedene Schmelzpunkte besitzen, so könnte man mit ihrer Hilfe allenfalls Identitätsfragen entscheiden. Indessen pflegen die Perchlorate recht luftempfindlich zu sein, so daß es schwer ist, sie auf einen sicheren und konstanten Schmelzpunkt zu bringen. Auch weisen Gemische isomerer Perchlorate keine Schmelzpunktserniedrigung auf, sondern schmelzen bei einer mittleren Temperatur. So bilden auch diese Perchlorate kein zuverlässiges Hilfsmittel, und es ergibt sich mithin der Schluß, daß die Schmelzpunkte aller dieser quartären Salze für den Zweck, zu dem diese Verbindungen dargestellt wurden, kaum einen Wert besitzen.

Wir haben dann versucht, auf krystallographischem Wege die Frage: Identität oder Isomerie zu lösen, wobei wir dem Direktor des hiesigen mineralogischen Instituts, Herrn O. Weigel, für freundliche Hilfe zu bestem Dank verpflichtet sind. In der Tat ließen sich z. B. bei den Jodmethylaten der isomeren Äthyl-methyl-chlor-pyrazole gewisse Unterschiede der Krystalle feststellen. Beide Krystallarten sind optisch zweiachsig, aber ihre optischen Achsenwinkel sind verschieden groß, auch ist anscheinend der Charakter der Doppelbrechung beim Jodmethylat des Pyrazols vom Sdp. 167° negativ, beim isomeren Jodmethylat des bei 217° siedenden Körpers dagegen positiv. Da es jedoch trotz aller Bemühungen nicht gelang, von diesen quartären Salzen gut ausgebildete Krystalle von genügender Größe zu züchten, konnte die krystallographische Untersuchung nicht mit der nötigen Schärfe durchgeführt werden, und die aus ihr gezogenen Schlüsse blieben mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Ein unzweideutiges Ergebnis brachte schließlich die Spaltung der Pyrazoliumsalze. Man erhitzte die Salze in einem kleinen Siedekölbchen mit hochgestelltem Ablaufrohr, bis das Jodalkyl vollkommen abgespaltet war, und destillierte dann die

zurückgebliebenen tertiären Basen unter gewöhnlichem Druck über. In allen Fällen verlief die Zersetzung glatt und nur nach einer Richtung, d. h. es entstand jeweils neben dem Jodalkyl nur eine Spaltbase; etwas Schwierigkeiten bereiteten nur die Zersetzungsprodukte des abgespalteten Jodbenzyls.

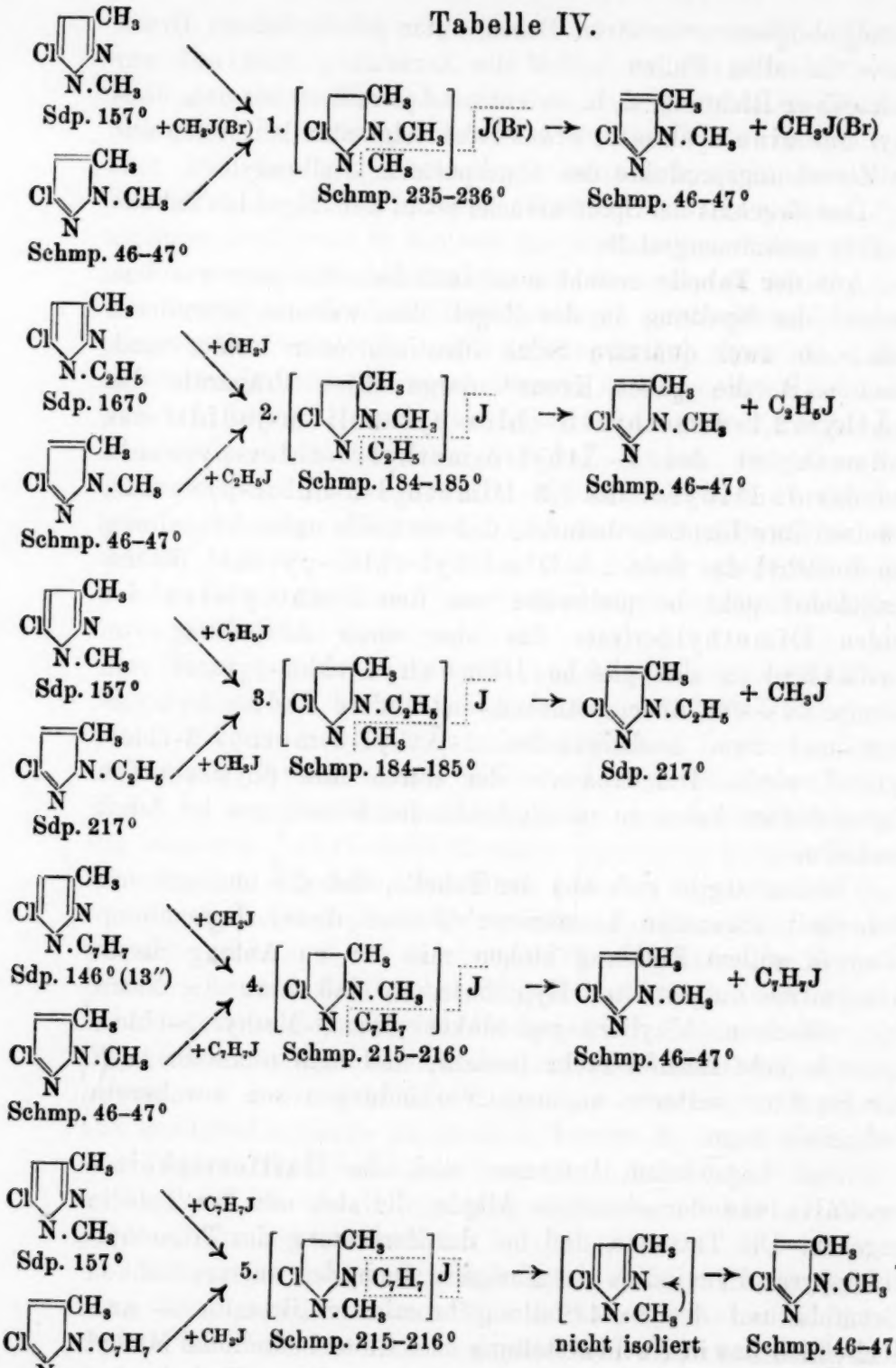
Das Ergebnis der Spaltversuche ist in der folgenden Tabelle (S. 172) zusammengestellt.

Aus der Tabelle ersieht man zunächst, daß man aus dem Verlauf der Spaltung in der Regel ohne weiteres entnehmen kann, ob zwei quartäre Salze identisch oder isomer sind. Denn z. B. die „über Kreuz" dargestellten Präparate des 1-Äthyl-2,3-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodids: das Jodmethylat des 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols und das Jodäthylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols, erweisen ihre Identität dadurch, daß sie beide unter Abspaltung von Jodäthyl das feste 1,5-Dimethyl-chlor-pyrazol liefern. Umgekehrt geht beispielsweise von den Jodäthylaten der beiden Dimethylderivate das eine unter Abspaltung von Jodäthyl in das gleiche Dimethyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 46—47° über, während das andere Jodmethyl verliert und zum hochsiedenden 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol wird. Die Isomerie der durch ihre physikalischen Eigenschaften kaum zu unterscheidenden Substanzen ist damit bewiesen.

Weiter ergibt sich aus der Tabelle, daß die nunmehr mit Sicherheit erkannten Isomerieverhältnisse dieser Pyrazoliumsalze in vollem Einklang stehen mit der zu Anfang dieses Abschnittes aufgestellten Hypothese, so daß über die Natur der einzelnen Alkylierungsprodukte des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols kein Zweifel mehr besteht, und man nunmehr auch die Struktur weiterer analoger Verbindungen von vornherein feststellen kann.

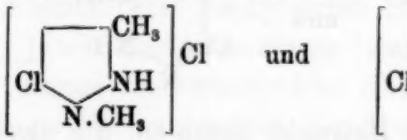
Von besonderem Interesse sind die Haftfestigkeitsverhältnisse der einzelnen Alkyle, die sich aus der Tabelle ergeben. Die Tatsache, daß bei der Zersetzung des Trimethyl-chlor-pyrazolium-jodids — übrigens auch des entsprechenden Bromids und des in 4-Stellung bromierten Bromids — ausschließlich das in Nachbarstellung zum Chlor befindliche Methyl austritt, das andere neben dem kernständigen Methyl aber

Tabelle IV.

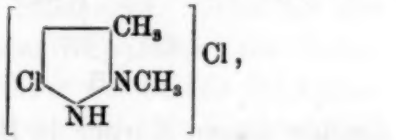

Sdp. 157°
+CH3J(Br)
1.
J(Br)
Schmp. 235–236°
Schmp. 46–47°
+ CH3J(Br)
Schmp. 46–47°
+CH3J
2.
J
Schmp. 184–185°
Schmp. 46–47°
+ C2H5J
Sdp. 167°
Schmp. 46–47°
+C2H5J
3.
J
Schmp. 184–185°
Sdp. 217°
+ CH3J
Sdp. 157°
+CH3J
Sdp. 217°
+C7H7J
4.
J
Schmp. 215–216°
Schmp. 46–47°
+ C7H7J
Sdp. 146° (13″)
+C7H7J
Schmp. 46–47°
+CH3J
5.
J
Schmp. 215–216°
nicht isoliert
Schmp. 46–47°
Sdp. 157°
+CH3J
Sdp. 177–180° (13″)

bleibt, steht in schroffem Widerspruch zu der Annahme, daß der elektrochemische Charakter der verschiedenen Substituenten in Pyrazolderivaten von entscheidendem Einfluß auf die Isomerieverhältnisse dieser Verbindungen sein könne. Denn sonst müßte von den beiden Isomeren die Form mit Nachbarstellung von positivem Methyl und negativem Chlor die beständigere sein.

Zu einer Erklärung für den Spaltungsverlauf gelangt man, wenn man sich der verschiedenen Basizität der isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole erinnert. Die Pyrazole sind trotz ihrer beiden Stickstoffatome nur einsäurige Basen; Träger des basischen Charakters wird daher die stärker positive oder basische Gruppe sein. Nun wird von den beiden Chlorhydraten



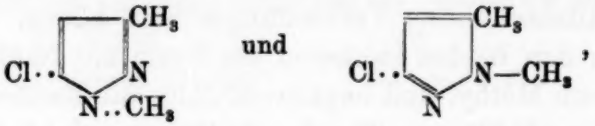
und



wie oben mitgeteilt, das zweite leichter hydrolytisch gespaltet, das Wasserstoffatom seiner Imidogruppe ist also lockerer gebunden als der Imidowasserstoff im isomeren Salz. Dasselbe wird für Methylgruppen in den gleichen Stellungen gelten, d. h. das N-Methyl der Dimethyl-chlor-pyrazole haftet im 1,3-Derivat weniger fest als im 1,5-Isomeren, und deswegen tritt bei der Zersetzung der dreifach methylierten quartären Salze gerade dieses Methyl aus. Der Unterschied in der Haftfestigkeit der beiden Methyle ist verständlich, denn im allgemeinen gilt die Regel, daß ein Alkyl um so leichter abgespaltet wird, je saurer oder negativer der Rest oder das Element ist, mit dem es verbunden ist. Das Chlor wird den Charakter des ihm benachbarten Stickstoffatoms in diesem Sinne beeinflussen, und darum lösen sich Wasserstoff und Alkyle von diesem Stickstoffatom leichter ab.

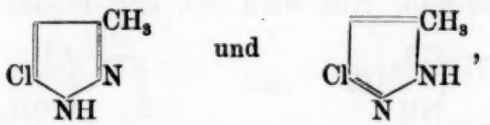
Will man nicht mit den hier etwas zweifelhaften Begriffen „positiv“ und „negativ“ arbeiten, so kommt man zu demselben Ergebnis, wenn man die verschiedene Valenzbeanspruchung von Wasserstoff und Chlor in Betracht zieht. Über den Affinitätsverbrauch des Chlors ist zwar Sicheres noch nicht bekannt, doch kann man aus zahlreichen Tatsachen entnehmen, daß dieses Element von der Affinität eines mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms weniger verbraucht als Wasserstoff oder ein

Alkyl. Die Valenzverteilung in den Molekülen der isomeren Dimethylderivate läßt sich also, soweit sie hier in Frage kommt, etwa durch folgende Schemata veranschaulichen:



woraus sich derselbe Schluß ergibt wie bei der ersten Betrachtungsweise.

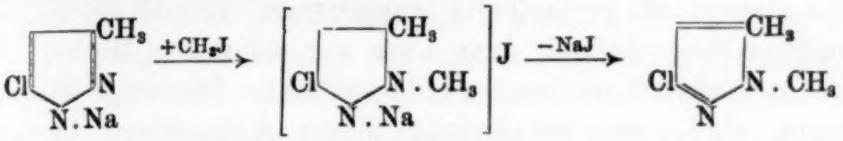
Wendet man diese Ausführungen auf die Stammsubstanz, das Methyl-chlor-pyrazol, an, so wird man von den beiden Formen:



die für diesen Körper in Betracht kommen, die zweite als die begünstigtere ansehen. Ist diese Form in einem Salz, wie z. B. dem Natriumsalz, festgelegt, so werden bei „normalem" Verlauf der Alkylierung ausschließlich 1,5-Derivate entstehen, was, wie oben hervorgehoben wurde, für die Methylierung unter Feuchtigkeitsausschluß tatsächlich zutrifft. Die Alkylierung ohne Alkali wird vermutlich primär stets in einer Anlagerung des Halogenalkyls bestehen. Findet diese gleichzeitig, wenn auch in verschiedenem Ausmaß, am tertiären Stickstoff und an der Imidogruppe statt, oder stellt das Methyl-chlor-pyrazol in flüssigem Zustand ein Gleichgewicht beider Formen dar, so werden Gemische strukturisomerer Dialkylderivate entstehen, bei denen das Mengenverhältnis jeweils von den äußeren Versuchsbedingungen und von der Natur der einzelnen Alkyle, vor allem wohl ihrer Raumerfüllung, abhängen wird. Dem entsprechen die Beobachtungen; diese Anschauung ist also geeignet, den unterschiedlichen Verlauf der einzelnen Alkylierungsprozesse, insbesondere den Einfluß von Alkali und Wasser, verständlich zu machen.

Gegen die vorstehenden Betrachtungen und Schlüsse läßt sich der Einwand erheben, daß nach bekannter Regel für das elektropositive Natrium das Stickstoffatom neben dem Chloratom der gegebene Ort sei. Aber jene Regel gilt nicht streng, und der Unterschied im Grade der Positivität oder Negativität

der beiden Stickstoffatome dürfte verhältnismäßig gering sein. Eine Reaktion nach dem Schema:



möchten wir auch deshalb für weniger wahrscheinlich halten, weil die Anlagerung von Halogenalkylen an das Methyl-chlor-pyrazol ziemlich langsam erfolgt.

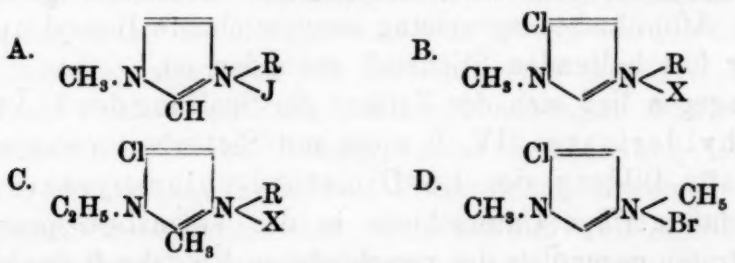
Es war fraglich, ob die Spaltung von Pyrazoliumsalzen mit verschiedenen Alkylen an den beiden Stickstoffatomen genau in derselben Weise vor sich gehen würden wie die der einheitlich methylierten Sustanzen. Denn bei der Zersetzung jener Salze kommen zwei Faktoren ins Spiel: erstens der durch die verschiedene Natur der beiden Stickstoffatome bedingte Unterschied in der Festigkeit der Bindung und zweitens die ungleiche Affinitätsbeanspruchung der einzelnen Radikale, Einflüsse, die sich gegenseitig verstärken oder abschwächen können. Es war von vornherein klar, daß beispielsweise aus dem 1-Methyl-2-äthylderivat (Tab. IV, 3) nur das 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol entstehen würde, da Äthyl nach den bisherigen Beobachtungen fester am Stickstoff haftet als Methyl und sich überdies in diesem Fall in der begünstigsten Stellung befindet. Und mit noch größerer Sicherheit durfte man bei der Zersetzung des 1-Benzyl-2-methylderivates (IV, 4) ausschließlich 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol erwarten, da in diesem Salz das durch geringe Affinitätsbeanspruchung ausgezeichnete Benzyl an den weniger fest haltenden Stickstoff gebunden ist.

Dagegen ließ sich der Verlauf der Spaltung des 1-Äthyl-2-methylderivates (IV, 2) nicht mit Sicherheit voraussagen. Die glatte Bildung des 1,5-Dimethyl-chlor-pyrazols beweist, daß geringe Unterschiede in der Valenzbeanspruchung zurücktreten gegenüber der verschiedenen Bindekraft der beiden Stickstoffatome.

Am meisten Interesse bietet die Zersetzung des 1-Methyl-2-benzylderivates (IV, 5). Erwartet wurde, wie nicht weiter begründet zu werden braucht, ein Gemisch von 1,3-Dimethyl- und 1-Benzyl-5-methyl-chlor-pyrazol. Es entstand aber keine

der beiden Verbindungen, sondern ausschließlich 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol. Es war also zunächst das leicht bewegliche Benzyl als Benzyljodid ausgetreten, obwohl es sich an günstiger Stelle befand, dann aber war sofort das Methyl vom Nachbarstickstoff an seine Stelle gerückt. Derartige Wanderungen sind, wie am Anfang dieser Abhandlung bemerkt wurde, bei chlorfreien dialkylierten Pyrazolen bereits beobachtet worden; der Unterschied ist aber der, daß bei diesen Verbindungen die 1,5-Derivate nach den bisherigen Untersuchungen überhaupt nicht existieren, jene Umlagerung daher zwangsläufig eintreten muß, wenn bei irgendeiner Reaktion ein solches Gebilde vorübergehend entsteht. Die 1,3-Dialkyl-5-chlor-pyrazole sind jedoch in fertigem Zustand ganz beständige Verbindungen, die sich selbst bei höherer Temperatur, z. B. bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, nicht verändern. Die Umlagerung des 1,3-Dimethylderivates bei der Zersetzung jenes quartären Salzes ist daher ein neuer bemerkenswerter Beweis dafür, daß organische Körper im Entstehungszustand zu Umwandlungen fähig sind, die man bei den fertigen Substanzen auch durch Zwang nicht mehr hervorrufen kann.

Mit unseren Beobachtungen über das Verhalten der chlorierten Pyrazoliumsalze berühren sich z. T. Untersuchungen von Sarasin[1]) über quartäre Salze aus einfachen und chlorierten Imidazolen. Sarasin stellte erstens fest, daß die Jodalkylate des 1-Methyl-imidazols, deren Struktur nach ihm dem Schema A entsprechen soll, beim Erhitzen unter



vermindertem Druck in der Regel zwei verschiedene Jodalkyle abspalten und dementsprechend in ein Gemisch homologer Imidazole übergehen; beispielsweise erhält man aus dem Jodäthylat des 1-Methyl-imidazols diese Base selbst und

[1]) Helv. 6, 370 (1923); 7, 723 (1924).

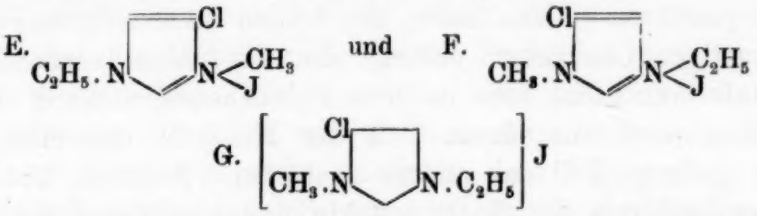
1-Äthyl-imidazol. Nur das Brombenzylat zerfällt einseitig in seine Bestandteile Brombenzyl und die ursprüngliche Base. Der Unterschied im Verhalten dieser Salze und der von uns untersuchten chlorierten Pyrazoliumverbindungen ist ohne weiteres verständlich, denn in diesen Imidazolen und ihren quartären Salzen haben die beiden Stickstoffatome einen gleichartigen Charakter; solange die mit ihnen verbundenen Radikale sich nicht sehr in ihrer Valenzbeanspruchung unterscheiden, wird aus einem Teil der Moleküle das eine, aus einem anderen Teil das andere austreten. Angaben über das Mengenverhältnis der Spaltprodukte finden sich bei Sarasin nicht, doch wird man ohne Zweifel annehmen dürfen, daß es dem ungleichen Affinitätsverbrauch der einzelnen Alkyle entspricht. Daher wird aus dem Methyl-benzyl-imidazolium-bromid praktisch nur das Benzyl abgespaltet, da seine Haftfestigkeit weit unter der rein aliphatischer Alkyle liegt.[1])

Tritt ein Chloratom in den Kern der Imidazole ein, so ändern sich die Verhältnisse und werden denen gleich, die wir bei den chlorierten Pyrazolen festgestellt haben. Denn in den Halogenalkylaten des 1-Methyl-5-chlor-imidazols und des 1-Äthyl-2-methyl-5-chlor-imidazols, denen Sarasin — nach anfänglich anderer Auffassung — die Formeln B und C erteilt, übt das Chloratom auf den benachbarten Stickstoff die gleiche Wirkung aus wie in den gechlorten Pyrazolen, und daher löst sich bei der Spaltung der quartären Salze in der Regel nur das an diesem Stickstoffatom befindliche Alkyl los. Nur wenn die Valenzbeanspruchung des am anderen Stickstoff haftenden Radikals sehr gering ist, wird dieses abgespaltet. Das ist vor allem wieder beim Benzyl der Fall, aber auch Allyl erwies sich im Einklang mit anderen Beobachtungen als sehr locker gebunden, denn Sarasin fand, daß bei der Spaltung des 1-Methyl-3-allyl-5-chlor-imidazoliumbromids (D) nicht ausschließlich Allylchlor-imidazol, sondern auch etwas Methyl-chlor-imidazol entsteht.

Wir haben bei der Besprechung der Sarasinschen Arbeiten die von ihm für die quartären Salze gewählte For-

[1]) Über entsprechende Beobachtungen an Indazoliumsalzen wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

mulierung beibehalten, stimmen ihr aber nicht zu. Um die Identität der aus dem 1,4- und 1,5-Dimethyl-imidazol hervorgehenden Jodmethylate oder die Identität des Jodmethylates vom 1-Äthyl-4-chlor-imidazol (E) mit dem Jodäthylat des 1-Methyl-5-chlor-imidazols (F):



bei seiner Auffassung dieser Salze zu erklären, nimmt Sarasin an, daß die Doppelbindungen im Kern oszillieren und das Jodatom zwischen den beiden Stickstoffatomen hin- und herpendele. In den Chlor-imidazolen soll dagegen das Jodatom durch den Einfluß des Chlors an dem von diesem Element weiter entfernten Stickstoffatome festgehalten werden. Sarasin hat selber erkannt, daß seine ursprünglichen Annahmen z. T. unzutreffend sind, hält aber, auch nachdem er die Konstitutionsformeln der chlorierten Imidazole richtig gestellt hat, an seiner Formulierung der Salze fest. Statt dessen wird man diese Imidazoliumderivate ebenso wie die hier behandelten Pyrazoliumsalze, zweckmäßig als Verbindungen mit ionogen gebundenem Halogen ansehen, denn bei dieser Schreibweise der Formeln (vgl. G) verschwinden alle Schwierigkeiten, die sich bei der älteren Auffassung ergeben. Man kann geradezu die Isomerie- und Identitätsverhältnisse dieser Pyrazolium- und Imidazoliumsalze als einen Beweis für die Richtigkeit der modernen Anschauungen ansehen. Daß dies auch für die entsprechenden Indazoliumderivate gilt, wurde bereits früher bemerkt.[1])

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial, das 3-Methyl-pyrazolon-(5), stellte man in Anlehnung an die Vorschrift von Curtius und Jay[2]) in der Weise dar, daß man eine konzentrierte wäßrige

[1]) Auwers, Buschmann u. Heidenreich, Ann. Chem. 434, 293 (1923).

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 52 (1889).

Lösung von Hydrazin auf Acetessigester einwirken ließ, bis die alkalische Reaktion eben bestehen blieb. Die Ausbeute betrug regelmäßig 90—100% der Theorie. Den Schmelzpunkt fanden die genannten Autoren bei 215°; Thiele und Stange[1]) geben 216° an, v. Rothenburg[2]) 219°, Bosz[3]) 220,5°. Der höchste von uns beobachtete Schmelzpunkt lag bei 218—219°; in der Regel wurden Präparate vom Schmp. 215° verarbeitet.

Zur Überführung in das 3-Methyl-5-chlor-pyrazol erhitzten Michaelis und Lachwitz (a. a. O.) das Pyrazolon mit der $1^1/_2$ fach molekularen Menge Phosphoroxychlorid 6 Stunden auf 150° und erzielten dabei Ausbeuten von 65—70%. In noch besserer Ausbeute — bis zu 80% der Theorie — entsteht nach unseren Erfahrungen die Substanz, wenn man jenes Gemisch 5—6 Stunden im Xylolofen erhitzt.[4]) Neutralisiert man die durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser erhaltene Lösung mit fester Soda, so scheidet sich die Hauptmenge des Pyrazols bereits in fester Form ab; der unbedeutende Rest kann dem Filtrat durch Äther entzogen werden. Zur Reinigung destilliert man am besten das getrocknete Rohprodukt unter vermindertem Druck im Sichelkolben, wobei es sofort konstant — beispielsweise bei 138° unter 15 mm Druck — übergeht. Diese Art der Reinigung ist dem Umkrystallisieren aus Petroläther + Ligroin entschieden vorzuziehen. Den Schmelzpunkt fanden wir meist, wie Michaelis und Lachwitz, bei 116°, wiederholt jedoch auch bei 118° und 119°; die letzte Angabe stimmt mit der Beobachtung von Bosz überein.

Das Chlorhydrat des Methyl-chlor-pyrazols scheidet sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine absolutätherische Lösung der Base als weißes Pulver aus. Es schmilzt bei 137°; gegen Feuchtigkeit ist es sehr empfindlich und zerfällt leicht wieder in seine Bestandteile.

Bosz erhielt gelegentlich in geringer Menge eine Verbindung der Base mit Silbernitrat von der Formel $C_4H_5N_2Cl.AgNO_3$; in der Hauptsache aber entstanden regelmäßig Produkte

[1]) Ann. Chem. 283, 32 (1894).
[2]) Ber. 27, 790 (1894). [3]) Diss., S. 22.
[4]) Bosz (a. a. O., S. 25f.) stellte durch eine große Zahl von Versuchen fest, daß die günstigste Temperatur 144° ist; bei 12stündigem Erhitzen auf diese Temperatur erreichte er eine Ausbeute von 81,8%.

von wechselndem Silbergehalt, die Gemische darstellten. Auch uns ist die Darstellung des reinen Silbersalzes $C_4H_4N_2ClAg$ nicht geglückt; die Analysen unserer Substanz deuten darauf hin, daß dem Salz etwas freie Base oder die Boszsche Doppelverbindung beigemengt war. (Gef. Ag 45,4%, statt ber. für $C_4H_4N_2ClAg$ 48,2%.)

Methylierung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

a) Mit Dimethylsulfat und Alkali. Methyl-chlor-pyrazol[1]) wurde in mäßig starkem Alkali gelöst und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Dimethylsulfat durchgeschüttelt, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach dem Erkalten nahm man das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelte mit Lauge durch, trocknete über Natriumsulfat, dampfte ein und destillierte den Rückstand. Aus dem, was zwischen 155° und 170° übergegangen war, wurden bei erneuter Rektifikation 1,5 g 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol vom Sdp. 157° gewonnen. Die Fraktionen von 170—220° erstarrten größtenteils zu derben Krystallen, die man aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisierte. So erhielt man 4 g reines 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol vom Schmp. 46—47°.

b) Methylierung des Silbersalzes mit Jodmethyl. 5 g Silbersalz (1 Molg.) wurden mit 4 g Jodmethyl ($^5/_4$ Molg.) und etwas Äther 24 Stunden im Schüttelofen auf 100° erhitzt. Das Methylierungsprodukt, das in annähernd quantitativer Ausbeute gewonnen wurde, erwies sich bei der Aufarbeitung als ein Gemisch von etwa gleichen Teilen der beiden isomeren Dimethylderivate.

c) Methylierung des Natriumsalzes mit Jodmethyl. Der Versuch wurde in der von Rojahn angegebenen Form einmal mit völlig trockenem und einmal mit feuchtem Äther durchgeführt. Im ersten Fall erhielt man bei raschem Arbeiten ausschließlich das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol. Allerdings wollte das Reaktionsprodukt anfangs nicht recht krystallisieren und erstarrte nicht vollkommen. Aber die geringen öligen Beimengungen, die man durch Waschen mit Benzin von

[1]) Die angewandte Menge ließ sich nicht mehr feststellen, vermutlich 7,5 g.

den Krystallen abtrennte, lieferten ein Perchlorat, das sofort den richtigen Schmelzpunkt 173° des Salzes vom 1,5-Dimethylderivat zeigte. Die isomere Base war demnach nicht vorhanden. Bei dem Versuch in feuchtem Äther erhielt man dagegen neben dem festen Dimethyl-chlor-pyrazol eine kleine Menge des flüssigen Isomeren vom Sdp. 157°, das auch als Perchlorat — Schmp.: 148—149° — nachgewiesen wurde.

d) Methylierung mit Diazomethan.[1]) Eine ätherische Lösung von 5 g Methyl-chlor-pyrazol und der nötigen Menge Diazomethan ließ man bei Zimmertemperatur stehen. Erst nach $3^1/_2$ Tagen war die Flüssigkeit völlig entfärbt. Man schüttelte darauf mit Natronlauge durch, verdampfte den Äther und rektifizierte im Vakuum. Die erste Fraktion, von 150–170°, ging bei erneuter Destillation bei 155—160° über und gab ein Perchlorat, das bei 145—146° schmolz. Die zweite Fraktion, von 170—220°, erstarrte nach einigen Tagen. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 44—46°. Es waren also wieder beide Isomere entstanden.

1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol aus 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5).

Das 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) ist zuerst von Knorr[2]) aus Methylhydrazin und Acetessigester gewonnen worden, jedoch nicht in reinem Zustande; auch konnte Knorr aus Mangel an Material den Körper nicht näher untersuchen. Dies ist später durch Hadank[3]) geschehen, der zur Darstellung der Verbindung 80 prozent. Methylhydrazin und Acetessigester zusammenbrachte und das Reaktionsgemisch direkt erst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck fraktionierte. Wir fanden folgende Arbeitsweise zweckmäßiger: Man versetzt eine heiße wäßrige Lösung von schwefelsaurem Methylhydrazin mit der nötigen Menge aufgeschlämmten Bariumhydroxyds, dekantiert vom abgeschiedenen Bariumsulfat, wäscht es einmal nach und erwärmt die so erhaltene wäßrige Lösung von freiem Methylhydrazin mit Acetessigester bis zur Beendigung der Umsetzung. Dann zieht man mit Chloroform aus, trocknet, ver-

[1]) Versuch von Herrn H. Mauss.
[2]) Ann. Chem. 279, 236 (1894). [3]) Diss., S. 34.

jagt das Chloroform und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck im Sichelkolben. Das Pyrazolon geht sofort rein über, denn es schmilzt bei 117°, während Hadank für sein durch Umkrystallisieren gereinigtes Präparat 116° fand.[1]) Der Siedepunkt der Substanz liegt unter 19 mm Druck bei 130°. Der von Hadank gegebenen Beschreibung der Eigenschaften des Körpers fügen wir hinzu, daß er nicht nur basisch, sondern auch sauer ist, denn er löst sich in wäßrigen Laugen. Sein Pikrat schmilzt bei 206°; Hadank gibt 198° an.

Zur Umwandlung in das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol verfuhr man nach der Hadankschen Vorschrift (a. a. O., S. 51), indem man das Pyrazolon mit etwas mehr als dem doppelten Gewicht Phosphoroxychlorid 10 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzte. Die Ausbeuten betrugen 57—60% der Theorie. Etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial wurde durch Schütteln der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge entfernt. Das erhaltene gechlorte Pyrazol siedete konstant bei 157° und wurde auch durch sein Perchlorat mit den durch Methylierung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols gewonnenen Präparaten identifiziert.

1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol.

In Zeitschriften ist diese Verbindung vor der Rojahnschen Arbeit noch nicht beschrieben worden; das von Rojahn gegebene Zitat (Ann. Chem. **352**, 172; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1048) beruht auf einem Versehen. Hadank hebt hervor, daß dieses Pyrazol verhältnismäßig leicht in Wasser löslich ist, ein Umstand, der vermutlich dazu beiträgt, daß diese Base aus ihrer Lösung in konzentrierter Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser nicht ausgeschieden wird. Das Perchlorat ist ein hygroskopisches, weißes, krystallinisches Pulver und schmilzt bei 148—149°. Aus Aceton und Chloroform, in denen es schon in der Kälte leicht löslich ist, kann es durch Ligroin oder absolutem Äther ausgefällt werden. Beim Kochen mit Ligroin zersetzt es sich.

Die physikalischen Konstanten der freien Base folgen hier.

---

[1]) Das Knorrsche Präparat schmolz bereits bei 106—109°.

Sdp. = 157—118° (F. i. D.). — $d_4^{17,6}$ = 1,1367. — d_4^{20} = 1,134. — n_α = 1,48406, n_{He} = 1,48765, n_β = 1,49640, n_γ = 1,50402 bei 17,6°. — n_{He}^{20} = 1,4866.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_7N^{II\ N-N=C}Cl\rceil$	(130,53)	33,21	33,45	0,81	1,31
Gef.		32,86	33,06	0,71	1,14
E M		−0,35	−0,39	−0,10	−0,17
E Σ		−0,27	−0,30	−12 %	−13 %

Das 4-Bromderivat hat schon Hadank (S. 56) durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Base in Eisessig erhalten. Da die Substanz auf Zusatz von Wasser ölig ausfällt und dann mitunter schwer zum Krystallisieren zu bringen ist, kühlt man besser nach beendeter Reaktion das Gemisch stark ab, worauf das bromwasserstoffsaure Salz des Bromderivates ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Äther, zersetzt das Salz mit verdünntem Ammoniak und krystallisiert die in festem Zustande abgeschiedene Base einmal aus verdünntem Alkohol um. Schmp.: 35—36°; Hadank gibt 36,5° an. Ausbeute: wechselnd.

1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol.

Den Angaben Rojahns (S. 2964) über diese Substanz fügen wir hinzu, daß schon ein geringer Zusatz von Wasser zur Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure genügt, um diese zur Abscheidung zu bringen. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Rojahn, bei 46—47°, den Siedepunkt bei 210—212°; Rojahn: 208—210°.

$d_4^{99,2}$ = 1,0823; daraus $d_4^{99,6}$ = 1,0819. — n_α = 1,46128, n_{He} = 1,46482, n_β = 1,47285 bei 99,6°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_7N^{II\ N-N=C}Cl\rceil$	(130,53)	33,21	33,45	0,81
Gef.		33,12	33,34	0,71
E M		−0,09	−0,11	−0,10
E Σ		−0,07	−0,08	−12 %

Das Perchlorat ähnelt äußerlich dem Isomeren und verändert sich gleichfalls an der Luft. Es schmilzt bei 173—174°; ein Gemisch der isomeren Salze verflüssigt sich bei etwa 120°. Dieses Perchlorat ist ebenfalls in Chloroform und Aceton leicht löslich, wird aber nur aus dem zweiten Mittel durch Ligroin oder Äther gefällt

Das 4-Bromderivat der Base wurde nach der Vorschrift von Rojahn in quantitativer Ausbeute gewonnen; die Angaben über die Eigenschaften der Verbindung, insbesondere den Schmp. 56°, fanden wir bestätigt.

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Um zu einem Jodmethylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols zu gelangen, kochte Rojahn die Base zunächst mit Dimethylsulfat, zerstörte das überschüssige Sulfat, gab in Jodkaliumlösung, neutralisierte mit Soda, dampfte zur Trockne, zog den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällte mit Äther. So erhielt er ein Produkt, das zum größten Teil bei 184° schmolz; ein kleiner Teil, der sich bei etwa 240° zersetzte, wurde von ihm als das Jodmethylat des isomeren 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols angesehen.

Wir haben die Jodmethylate in der üblichen, auch von Michaelis und Lachwitz (a. a. O., S. 2108) befolgten Weise dargestellt, indem wir je 5 g der beiden Pyrazole mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl und einigen Tropfen Methylalkohol 12 Stunden im Rohr auf 100° erhitzten. In beiden Fällen stellte das Reaktionsprodukt eine weiße, krystallinische Masse dar. Man spülte sie mit wenig Wasser aus den Röhren heraus, dampfte die Lösungen auf dem Wasserbade zur Trockne, wusch die Rückstände mit Äther und krystallisierte schließlich 3—4 mal aus absolutem Äther um. Hierbei blieb viel Material in den Mutterlaugen, so daß die Endausbeute nur 30—35% der Theorie betrug.

Beide Jodmethylate schmolzen im offenen Röhrchen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 235—236° oder zwischen 243° und 247°, im geschlossenen bei 208—210° oder ungefähr 10° höher. Irgendwelche Unterschiede waren zwischen beiden Präparaten nicht zu bemerken; ebenso veränderten sie ihre Schmelzpunkte beim Mischen nicht. Auch ein Jodmethylat, das direkt aus dem 3-Methyl-5-chlor-pyrazol gewonnen war, indem man dieses mit 2 Molekülen Jodmethyl einen Tag im Rohr auf 100° erhitzte, verhielt sich beim Schmelzen in genau der gleichen Weise. Da auch keine Unterschiede in der Krystallform zu entdecken waren, lag kein Grund vor, an der

Identität der drei Proben zu zweifeln. Bemerkt sei noch, daß Michaelis und Lachwitz 240° als Schmelzpunkt für die Substanz angeben.

Zur Prüfung auf Reinheit wurden die beiden Hauptpräparate auch analysiert.

0,2016 g (Sdp. 157°) verbrauchten 7,4 ccm n/10-$AgNO_3$.
0,2791 g (Schmp. 46°) „ 10,23 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_6H_{10}N_2ClJ$:		Gefunden:	
J	46,6	46,6	46,5 %.

Anlagerung von Brommethyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Je 3 g der Pyrazole wurden mit der zweifach molekularen Menge Brommethyl (2,25 ccm) unter Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 8—9 Stunden hatten sich in beiden Röhren reichliche Mengen weißer Krystalle abgeschieden, jedoch verlief die Anlagerung beim flüssigen Pyrazol ersichtlich schneller. Zur Sicherheit erhitzte man beide Röhren noch $^1/_2$ Tag; bei der Aufarbeitung ergab sich, daß bei dem Versuch mit dem 1,3-Dimethylderivat nur noch Spuren von Ausgangsmaterial vorhanden waren, während dessen Menge bei dem anderen Versuch größer war. Die Krystalle des Anlagerungsproduktes aus dem flüssigen Pyrazol waren im allgemeinen derber und kürzer als die des anderen, mehr nadelförmigen Präparates, jedoch zeigten ausgesuchte einzelne Krystalle beider Proben den gleichen Habitus.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Brommethyls nahm man den Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällte mit Äther. Beide Präparate schmolzen sowohl im offenen wie im geschlossenen Röhrchen je nach der Art des Erhitzens ein wenig unter oder über 240°, und bei der gleichen Temperatur lag auch der Mischschmelzpunkt. Bei wiederholtem Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther sanken die Schmelzpunkte um 1—2 Grad. Den hohen Schmelzpunkt 276°, den Lachwitz[1]) für den Körper angibt, haben wir nie beobachtet.

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1908, S. 35.

Anlagerung von Brommethyl an die Bromderivate der isomeren Pyrazole.

Die oben besprochenen 4-Bromderivate der beiden Dimethyl-chlor-pyrazole erhitzte man mit der 2—3 fachen Menge Brommethyl und wenig Methylalkohol im Rohr auf 100°. Nach 1 Tag war aus dem 1,3-Derivat eine kleine Menge von Krystallen entstanden, dagegen aus dem Isomeren noch keine Spur. Nach 2 Tagen war das Bild das gleiche; erst nach dem dritten fanden sich auch in dem Rohr mit der 1,5-Verbindung einige Krystalle, und in dem anderen Rohr hatte die Ausscheidung zugenommen. Als man nun noch $^1/_2$ Tag im Xylolofen erhitzte, waren die aus dem 1,3-Derivat entstandenen Krystalle zum großen Teil verschmiert, und in der anderen Röhre hatten sich zwei deutlich getrennte ölige Schichten gebildet. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung erhielt man in beiden Fällen nur sehr geringe Mengen Brommethylat; vermutlich hatte die zum Schluß angewandte höhere Temperatur schädlich gewirkt. Das Produkt aus dem 1,3-Dimethylderivat schmolz bei 199° (offenes Röhrchen) bzw. 198° (geschlossenes Röhrchen), das andere Präparat bei 201—203° bzw. 200—201°; der Mischschmelzpunkt lag bei 199° bzw. 198°. Nach dem ganzen Verhalten und Aussehen der Substanzen hatte man den Eindruck, daß sie identisch waren.

Umwandlung der 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazoliumhaloide in das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5).

a) 0,5 g des oben beschriebenen Jodmethylates erwärmte man mit 0,5 g Ätzkali (5% Überschuß) in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad, dampfte zur Trockne ein und zog den Rückstand mit Chloroform aus. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterblieb in quantitativer Ausbeute das sogen. 1-Methyl-antipyrin, das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5). Sein Pikrat schmolz, ebenso wie das Pikrat eines Vergleichspräparates (s. unten), bei 215°, und ein Gemisch beider Proben zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

b) Dasselbe Jodmethylat digerierte man mit etwa der 8 fachen Menge frisch gefällten Chlorsilbers, filtrierte nach beendeter Umsetzung, dampfte das Filtrat zur Staubtrockne

ein, nahm in absolutem Alkohol auf und fällte mit trockenem Äther. Das so in vortrefflicher Ausbeute erhaltene Trimethyl-chlor-pyrazolium-chlorid schmolz bei 225—230°; Michaelis und Lachwitz geben für die wasserhaltige Substanz 230°, für die wasserfreie 252° als Schmelzpunkt an.

Dieses Chlormethylat behandelte man in der gleichen Weise wie das Jodid mit Kalilauge und destillierte den Rückstand des Chloroformauszuges im Vakuum. Unter 15 mm Druck ging konstant bei 175° ein Öl über, das an der Luft Wasser anzog und dabei zu Krystallen erstarrte, die ohne weitere Reinigung bei 36—38° schmolzen. Reines „1-Methyl-antipyrin" mit 3 Mol Krystallwasser schmilzt nach Michaelis und Lachwitz bei 40,5°; ein Gemisch des aus dem Chlorid erhaltenen Körpers mit einem Vergleichspräparat (s. unten) schmolz bei 37—38°. Außerdem wurde die Identität der beiden Substanzen durch den Vergleich ihrer bei 215° schmelzenden Pikrate bestätigt. Mitunter wurde auch der von Knorr angegebene Schmp. 212° beobachtet.

Methylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5).

a) Ohne Alkali. 3-Methyl-pyrazolon-(5) wurde mit der $2^1/_2$fach molekularen Menge Jodmethyl 2 Tage im Rohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nach dem Erkalten eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die sich nach längerem Stehen in zwei Schichten sonderte. Die untere Schicht bestand zum größten Teil aus Jodmethyl; die obere versetzte man mit 20prozent. Natronlauge und zog darauf die alkalische Flüssigkeit ausgiebig mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen destillierte man das Chloroform ab und rektifizierte den Rückstand. Unter einem Druck von 16—20 mm ging bei 166—169° ein dickes, farbloses Öl über, das beim Stehen an der Luft erstarrte und sich als das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) erwies. Es schmolz nicht ganz scharf bei 40°.

Die alkalische Flüssigkeit wurde alsdann zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrfach mit Chloroform ausgekocht. Dieser Auszug hinterließ beim Verdunsten nur eine geringe Menge einer stark jodhaltigen Schmiere. Nun löste man den ausgekochten Rückstand in wenig Wasser, säuerte mit Essigsäure an, gab Natriumacetat zu, dampfte ein und

kochte abermals mit Chloroform aus. Nach dem Verjagen des Chloroforms destillierte man den Rückstand im Vakuum und nahm das Destillat in einem Gemisch von Benzol und Benzin auf. Beim Erkalten schied sich zunächst ein dunkles Öl ab, das aber nach einiger Zeit zu fast farblosen, kugeligen Krystallaggregaten erstarrte. Man preßte die Substanz auf Ton ab, löste sie in Benzol und fällte mit Ligroin. So erhielt man ein schwach rosa gefärbtes Pulver vom Schmp. 117°, das ein bei 206° schmelzendes Pikrat lieferte. Aus der Mutterlauge jenes Pulvers schieden sich beim Stehen dicke, viereckige Platten aus, die man in Benzol aufnahm. Auf Zusatz von Ligroin fiel ein feinkrystallinischer weißer Niederschlag, der gleichfalls bei 117° schmolz; das Pikrat schmolz wiederum bei 206°. Ein Vergleich mit 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5), das durch Kondensation von Acetessigester mit Methylhydrazin gewonnen worden war, ergab die Identität der Präparate. Ebenso stimmten die Pikrate in ihren Eigenschaften überein; Hadank[1]) fand den Schmelzpunkt dieses Salzes etwas tiefer, nämlich bei 198°.

Ein isomeres Pyrazolon, das 1,5-Dimethylderivat, konnte nicht gefunden werden.

b) Mit Alkali. Die Methylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5) mit Toluol-p-sulfosäuremethylester und Natriummethylat wurde genau in der von Rojahn (S. 2968) angegebenen Weise durchgeführt. Außer dem Trimethyl-pyrazolon wurde nur das von Rojahn entdeckte 1,5-Dimethyl-pyrazolon-(3) vom Schmp. 172—173° erhalten. Dieser Körper löst sich in Ätzalkalien, Soda und Säuren; in Wasser ist er mäßig, in heißem Alkohol leicht löslich und läßt sich aus beiden Mitteln umkrystallisieren. Sein Pikrat schmilzt bei 192° und scheidet sich aus Wasser in kleinen, säulenförmigen Krystallen ab. Durch Sublimation konnte der Schmelzpunkt des Pyrazolons auf 174° gebracht werden; einer Substanz vom Schmp. 181° bis 182° sind wir dagegen nicht begegnet; auch das isomere 1,3-Dimethyl-pyrazolon war bei dieser Versuchsanordnung anscheinend nicht entstanden.

---

[1]) Dissert., S. 37.

Synthese des 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) aus Acetessigester.

Acetessigester und freies sym. Dimethyl-hydrazin, das nach der Vorschrift von Thiele[1]) bereitet wurde, reagieren unter lebhafter Erwärmung miteinander. Zur Vervollständigung der Umsetzung erhitzte man das Gemisch auf dem Wasserbad oder im Rohr auf 100°. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt, wobei unverbrauchter Acetessigester zurückblieb; die wäßrige Lösung dampfte man ein, zog den Rückstand mit Chloroform aus und verjagte dann das Chloroform. Das hinterbliebene Trimethyl-pyrazolon schmolz roh bei 30—35°, gab aber ohne weitere Reinigung ein richtig bei 215° schmelzendes Pikrat.

Zum Vergleich wurde der Körper nach Hadanks Vorschrift (S. 49) aus 1,3-Dimethyl-pyrazolon mittels Dimethylsulfat bereitet und die Identität der beiden Präparate festgestellt.

Um das „1-Methyl-antipyrin" in das 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazolium-chlorid zu verwandeln, erhitzte man es mit der $1^1/_2$ fach molekularen Menge Phosphoroxychlorid 1—2 Stunden auf 140°, gab das Reaktionsprodukt in Eiswasser, neutralisierte mit Soda, dampfte zur Trockne und zog mit Chloroform aus. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb ein Öl zurück, das beim Reiben erstarrte. Man nahm die Substanz in absolutem Alkohol auf und versetzte mit trockenem Äther. Es fiel ein weißes Krystallpulver aus, das bei 252° schmolz. Das ist derselbe Schmelzpunkt, den Michaelis und Lachwitz für das „1-Methyl-antipyrin-chlorid" angeben.

Äthylderivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

Äthylierung in wäßriger Lauge. Eine Lösung des Pyrazols in etwa 16 prozent. Natronlauge wurde mit der $1^1/_2$ fach molekularen Menge Bromäthyl unter Quecksilberverschluß längere Zeit gekocht. Das Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf, entfernte durch mehrfaches Durchschütteln mit Lauge unverändertes Ausgangsmaterial, trocknete über

[1]) Ber. 42, 2577 (1909).

Natriumsulfat, verjagte den Äther und trennte das entstandene Gemisch der Isomeren durch sorgfältige Fraktionierung. 1,3- und 1,5-Äthyl-methylderivat waren in ungefähr gleicher Menge entstanden.

Äthylierung in alkoholischem Natriumäthylat. Der Versuch wurde in entsprechender Weise durchgeführt. Die Ausbeute an Rohprodukt war in diesem Fall quantitativ. Wieder hatten sich die Isomeren zu etwa gleichen Teilen gebildet.

Äthylierung ohne Alkali. Um Jodäthyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole anzulagern, erhitzte man je 5 g der beiden Basen mit je $^5/_4$ Molg. Jodäthyl und 1—2 ccm Äthylalkohol 12 Stunden im Rohr auf 100°. Als man die in beiden Fällen entstandenen schönen, weißen Krystalle, wie üblich, mit Wasser herausspülen wollte, zerflossen sie zu Ölen. Es lagen somit nicht die erwarteten quartären Salze, sondern jodwasserstoffsaure Salze tertiärer Basen vor, und die Rektifikation der Produkte zeigte, daß die beiden Äthyl-methyl-chlor-pyrazole entstanden waren, die an ihren Siedepunkten erkannt wurden.

Um zu prüfen, ob die hier beobachtete Verdrängung von Methyl durch Äthyl auch durch Alkohol allein bewirkt werden kann, erhitzte man 1 g des 1,3-Dimethylderivates mit der 4—5 fachen Menge Alkohol einmal für sich, das andere Mal unter Zusatz von einigen Tropfen starker Jodwasserstoffsäure 12 Stunden im Rohr auf 100°. Im ersten Fall blieb nach dem Verdunsten des Alkohols das ursprüngliche Pyrazol unverändert zurück; im anderen war sein bei 184—185° schmelzendes jodwasserstoffsaures Salz entstanden. Man setzte die Base in Freiheit und identifizierte sie, wie in dem Parallelversuch, durch ihren Siedepunkt 157° und den Schmelzpunkt ihres Perchlorats, der bei 148—149° lag.

1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol.

Farbloses, leicht bewegliches Öl von charakteristischem Geruch. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Sdp.: 167° (F. i. D.). Bildet kein Pikrat, dagegen ein Perchlorat vom Schmp. 99°. Das farblose Salz ist äußerst hygroskopisch und löst sich leicht in Aceton und Chloroform,

mäßig in Benzol, schwer in Benzin. Aus diesen Mitteln, ausgenommen Aceton, wird die Substanz durch absoluten Äther in feinkrystallinischer Form ausgefällt.

Analysen und Konstanten der Base:

0,0582 g gaben 9,9 ccm N bei 18° und 749 mm.
0,1310 g verbrauchten 9,1 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_6H_9N_2Cl$:		Gefunden:
N	19,4	19,3 %
Cl	24,5	24,6 „ .

$d_4^{17,2} = 1,0934$. — $d_4^{20} = 1,0906$. — $n_\alpha = 1,47923$, $n_{He} = 1,48263$, $n_\beta = 1,49091$, $n_\gamma = 1,49804$ bei 17,2°. — $n_{He}^{20} = 1,4814$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_9N^{II}\ {}^{N-}N{=}^{C}Cl\rceil$ (144,55)	37,80	38,07	0,88	1,43
Gef.	37,50	37,73	0,78	1,25
E M	−0,30	−0,34	−0,10	−0,18
E Σ	−0,21	−0,24	−12 %	−13 %

1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol.

Wurde bereits von Rojahn dargestellt und beschrieben. Sdp. 217° (F. i. D.); Rojahn 216—218°. Gibt gleichfalls kein Pikrat. Das Perchlorat ähnelt dem Isomeren, schmilzt bei 138—139°, löst sich in Aceton und kann daraus durch Äther ausgespritzt werden. In Benzol, Benzin und Ligroin ist das Salz unlöslich.

0,0752 g gaben 12,8 ccm N bei 19° und 749 mm.
0,1918 g verbrauchten 13,25 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_6H_9N_2Cl$:		Gefunden:
N	19,4	19,2 %
Cl	24,5	24,5 „ .

$d_4^{17,0} = 1,1201$. — $d_4^{20} = 1,117$. — $n_\alpha = 1,49093$, $n_{He} = 1,49443$, $n_\beta = 1,50289$, $n_\gamma = 1,51020$ bei 17,0°. — $n_{He}^{20} = 1,4931$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_9N^{II}\ {}^{N-}N{=}^{C}Cl\rceil$ (144,55)	37,80	38,07	0,88	1,43
Gef.	37,37	37,60	0,77	1,24
E M	−0,43	−0,47	−0,11	−0,19
E Σ	−0,30	−0,33	−13 %	−13 %

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Äthyl-methyl-chlor-pyrazole.

Je 2 g der beiden Isomeren wurden ohne Zusatz von Methylalkohol mit der äquivalenten Menge Jodmethyl 24 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Bei dem Versuch mit dem Körper vom Sdp. 217° war bereits nach 12 Stunden fast alle Flüssigkeit verschwunden, während bei dem Parallelversuch noch etwa die Hälfte des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens vorhanden war. Entsprechend betrug die Ausbeute an Jodmethylat der Verbindung vom Sdp. 167° nur ungefähr den dritten Teil der Ausbeute an der isomeren Verbindung, die, abgesehen von der Bildung von etwas Perjodid, so gut wie quantitativ war.

Die Aufarbeitung geschah in der gewöhnlichen Weise. Zum Schluß wurden die Salze aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert, wobei mit Eis gekühlt und mit absolutem Äther nachgewaschen wurde.

Das Jodmethylat des Körpers vom Sdp. 167°, das 1-Äthyl-2,3-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid bildet kleine, weiße Nädelchen und schmilzt im offenen Röhrchen bei 184° bis 185°, im geschlossenen bei 182—183°.

0,0941 g verbrauchten 3,30 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_{12}N_2ClJ$:	Gefunden:
J 44,3	44,5 %.

Das Perchlorat erhält man, wenn man zu einer Lösung des Jodids in Alkohol oder Eisessig eine Mischung von Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid fügt und dann mit trockenem Äther versetzt. Gibt man die Perchlorsäuremischung zu einer Aufschlämmung des Jodids in Benzol, so findet die Umwandlung in das Perchlorat gleichfalls statt, und man braucht keinen Äther hinzuzufügen. Das Salz schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 191° und 194°.

Das Jodmethylat des Körpers vom Sdp. 217°, das 1-Äthyl-2,5-dimethyl-3-chlor-pyrazolium-jodid, sieht wie das Isomere aus und schmilzt auch bei der gleichen Temperatur. Bei Gemischen wurde eine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet, jedoch nicht regelmäßig.

0,3516 g verbrauchten 12,3 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_{12}N_2ClJ$:		Gefunden:
J	44,3	44,4 %.

Das Perchlorat wird auf die gleiche Weise gewonnen wie das Isomere und schmilzt bei 208—213°. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen lag bei etwa 200°.

Anlagerung von Jodäthyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Je 1,5 g der beiden Pyrazole wurden mit je 1 Molg. Jodäthyl und einigen Tropfen Äthylalkohol in geschlossenen Röhren mehrere Tage auf eine konstante Temperatur von etwa 60° erhitzt, die durch siedendes Chloroform hergestellt wurde. Nach 4 Tagen hatten sich in dem Rohr mit der 1,3-Verbindung weißliche Krystalle in geringer Menge abgeschieden, die mit dunkelbraunem Perjodid durchsetzt waren; der Inhalt der anderen Röhre war dagegen noch klar. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man die gesuchten Jodäthylate in mäßiger Ausbeute. Sie war beim 1,3-Dimethylderivat besser, doch hatte sich viel Perjodid als Nebenprodukt gebildet; bei dem Parallelversuch wurde eine ziemlich beträchtliche Menge des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Der Schmelzpunkt des aus dem festen Dimethyl-chlor-pyrazol gewonnenen Jodäthylats, des 1,5-Dimethyl-2-äthyl-3-chlor-pyrazolium-jodids, wurde im offenen Röhrchen bei 187—188°, im geschlossenen bei 184—185° gefunden. Das Isomere, das 1,3-Dimethyl-2-äthyl-5-chlor-pyrazoliumjodid, schmolz regelmäßig bei 184—186°. Die Mischschmelzpunkte beider Präparate lagen zwischen 160° und 170°.

0,0386 g (aus festem Pyrazol) verbrauchten 1,35 ccm n/10-$AgNO_3$.
0,0111 g (aus flüssigem Pyrazol verbrauchten 0,39 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_{12}N_2ClJ$:		Gefunden:	
J	44,3	44,4	44,6 %.

Daß die beiden Substanzen „über Kreuz“ identisch sind mit den Jodmethylaten der beiden Methyl-äthyl-chlor-pyrazole, wurde im allgemeinen Teil dargelegt.

1,2-Diäthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolium-jodid.

Diese Verbindung ist bereits von Michaelis und Lachwitz durch Erhitzen von 3-Methyl-5-chlor-pyrazol mit der $1^1/_2$ fach molekularen Menge Jodäthyl und etwas Alkohol auf 100° gewonnen worden.[1]) Rojahn erhielt die Substanz, als er das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol mit überschüssigem Bromäthyl 12 Stunden auf 180—200° erhitzte. Die Verdrängung des am Stickstoff haftenden Methyls durch Äthyl findet jedoch schon bei niedrigerer Temperatur statt. So erhielten wir dieses quartäre Salz glatt, als wir je 1 Molg. der isomeren Dimethylchlor-pyrazole mit $^5/_4$ Molg. Jodäthyl und etwas Alkohol auf 140—150° erhitzten. Der Schmelzpunkt des aus dem flüssigen Dimethylderivat gewonnenen Präparates lag bei 187—191°; das Präparat aus dem festen Isomeren schmolz bei 184—185°; die Schmelzpunkte von Gemischen fanden wir bei 186—188°.

Daß Verdrängung von Methyl und Anlagerung von Jodäthyl stattgefunden hatte, beweisen die folgenden Analysen.

0,0497 g (aus flüssigem Derivat) verbrauchten 1,67 ccm n/10-$AgNO_3$.
0,1425 g (aus festem Derivat) verbrauchten 4,76 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_{14}N_2ClJ$:		Gefunden:	
J	42,2	42,6	42,3 %.

Benzylderivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

Benzylierung ohne Alkali. a) 2 g 3-Methyl-5-chlor-pyrazol (1 Molg.) und 4 g Benzylchlorid ($1^1/_2$ Molg.) erwärmte man 6—7 Tage auf dem Wasserbade, versetzte darauf das Gemisch mit viel konzentrierter Salzsäure und trieb die Hauptmenge des überschüssigen Benzylchlorids mit Wasserdampf ab. Da auch etwas Benzylierungsprodukt mit übergerissen wird, empfiehlt es sich, die Wasserdampfdestillation zu wiederholen. Nach Zusatz von Alkali nahm man das im Kolben zurückgebliebene Öl in Äther auf, verdampfte und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Der Verlauf der Destillation zeigte an, daß ein Gemisch von etwas Benzylchlorid, unverändertem Ausgangsmaterial und zwei Benzylderivaten vorlag. Da sich das Methylchlor-pyrazol durch wäßrige Lauge nur schwer restlos ent-

[1]) Lachwitz, Diss. S. 41.

fernen läßt, behandelte man das gesamte Destillat in Petroläther mit Claisenscher Lauge und konnte nunmehr durch sorgfältige Fraktionierung die noch vorhandenen Substanzen voneinander trennen. Die Hauptmenge bestand aus einem niedriger siedenden benzylierten Pyrazol, ein kleiner Teil aus dem höher siedenden Isomeren. Die Gesamtausbeute an beiden Substanzen betrug nur 40—45% der Theorie.

b) Bei einem zweiten Versuch erhitzte man das Gemisch von Pyrazol und Benzylchlorid zunächst zum gelinden Sieden, hielt nach Beendigung der sichtbaren Salzsäureentwicklung die Temperatur noch $^1/_2$ Tag auf 180° und arbeitete dann in der beschriebenen Weise auf. Das Mengenverhältnis der entstandenen beiden Benzyl-pyrazole war das gleiche geblieben, die Ausbeute aber auf 60—70% der Theorie gestiegen.

Benzylierung mit Alkali. a) Bei dem ersten Versuch arbeitete man, wie Bosz (S. 31), in Gegenwart von Natriumäthylat. Man löste 12 g 3-Methyl-chlor-pyrazol in absolutem Alkohol auf, gab in kleinen Anteilen 5,5 g Natrium hinzu, wobei sich das Natriumsalz des Pyrazols als weiße, schleimige Masse ausschied, versetzte mit 14,5 g = 1,1 Molg. Benzylchlorid und erhitzte das Ganze etwa $^1/_2$ Tag im Ölbade zum gelinden Sieden. Nach Beendigung der Reaktion saugte man vom Kochsalz ab, wusch mit Alkohol nach, destillierte den Alkohol möglichst ab, versetzte den Rückstand mit Äther, schüttelte mit Wasser durch, verdampfte nach dem Trocknen den Äther, nahm den Rückstand in Petroläther auf und schüttelte so oft mit Claisenscher Lauge durch, bis eine Probe der Lauge nach dem Ansäuern auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung mehr gab. Beim Verdampfen der getrockneten petrolätherischen Lösung blieb ein Rückstand, der bei der Fraktionierung im Vakuum einen Vorlauf von Benzyläthyläther lieferte; dann folgten wieder die beiden Benzyl-pyrazole, die durch wiederholte Rektifikation unter vermindertem Druck voneinander getrennt wurden. Den Hauptbestandteil bildete diesmal das höher siedende Isomere, neben dem nur wenig von dem anderen entstanden war. Die Ausbeute war wegen der reichlichen Bildung des genannten Äthers nicht befriedigend.

b) Die Umsetzung des Natriumsalzes vom Methyl-chlor-pyrazol mit Benzylchlorid in ätherischer Lösung nach der

Rojahnschen Arbeitsweise verlief dagegen sehr glatt. In dem Reaktionsgemisch überwog das hochsiedende Benzylderivat bei weitem; von dem Isomeren waren nur sehr geringe Mengen vorhanden.

Für die Gewinnung vollkommen reiner Präparate der Benzyl-methyl-chlor-pyrazole genügt die Trennung durch fraktionierte Destillation nicht; sie gelingt aber auf dem Wege über die salzsauren Salze. Leitet man in eine absolut ätherische Lösung der beiden Substanzen, die sich in einer starken Kältemischung befindet, vorsichtig trockenen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich das Salz des niedriger siedenden Isomeren als feste, weiße Krystallmasse aus, die sehr luftempfindlich ist. Setzt man aus dem scharf abgesaugten Salz die Base in Freiheit und wiederholt die ganze Operation 3—4 mal, so erhält man das Salz rein. Es schmilzt konstant bei 106—107° und die aus ihm gewonnene Base siedet gleichfalls konstant.

Das salzsaure Salz des isomeren Benzylderivates scheidet sich dagegen aus dem Äther als schweres Öl aus, das man im eisgekühlten Scheidetrichter abtrennt. Auch hier muß man die Base 3—4 mal in das salzsaure Salz verwandeln, bis man ein Präparat bekommt, das beim Zersetzen mit Alkali eine Base von scharfem Siedepunkt liefert.

1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol.

Farbloses, dickliches, geruchloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 146° siedet. Salzsaures Salz fest.

0,2712 g gaben 32,8 ccm N bei 16° und 752 mm.
0,1223 g verbrauchten 5,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
N	13,6	13,9 %
Cl	17,2	16,7 „ .

$d_4^{21,1} = 1{,}1597$. — $d_4^{20} = 1{,}161$. — $n_\alpha = 1{,}55026$, $n_{He} = 1{,}55514$, $n_\beta = 1{,}56717$, $n_\gamma = 1{,}57782$ bei 21,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5556$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{11}N^{II}{}^{N}{-}N^{=C}Cl\rceil_4$ (206,57)	57,11	57,55	1,46	2,37
Gef.	56,77	57,18	1,43	2,33
E M	−0,34	−0,37	−0,03	−0,04
E Σ	−0,16	−0,18	−2 %	−2 %

Das 4-Bromderivat der Base erhält man, wenn man zu ihrer eisessigsauren Lösung mit Eisessig verdünntes Brom bis zur bleibenden schwachen Färbung gibt, wobei sich das Bromierungsprodukt als schweres, hellgelbes Öl abscheidet. Man trennt im Scheidetrichter, schüttelt die ätherische Lösung des Öles mit Wasser, trocknet, verdampft den Äther und rektifiziert im Vakuum. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz siedet unter 13 mm Druck scharf bei 183°.

0,1656 g verbrauchten 12,1 ccm n/10-$AgNO_3$, statt ber. 11,6 ccm.
0,1848 g gaben 0,2168 g AgCl + AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2ClBr$:		Gefunden:
Cl + Br	40,4	40,8 %.

1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol.

Der Körper ist bereits von Bosz und von Rojahn (S. 2966) beschrieben worden. Sdp.$_{13}$ 177—180° (F. i. D.).

0,1420 g verbrauchten 6,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	17,2	16,9 %.

$d_4^{21,4} = 1,1716$. — $d_4^{20} = 1,173$. — $n_\alpha = 1,55674$, $n_{He} = 1,56182$, $n_\beta = 1,57389$, $n_\gamma = 1,58466$ bei 21,4°. — $n_{He}^{20} = 1,5625$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{11}N^{II}\ {}^{N-}N^{=C}Cl\Gamma_4$ (206,57)	57,11	57,55	1,46	2,37
Gef.	56,74	57,16	1,43	2,32
E M	−0,37	−0,39	−0,03	−0,05
E Σ	−0,18	−0,19	−2 %	−2 %

Das 4-Bromderivat gewinnt man in gleicher Weise wie das Isomere. Es scheidet sich zunächst auch als Öl ab, wird aber beim Waschen mit Wasser fest, wenn das Ausgangsmaterial genügend rein war. Bleibt es ölig, so kann es durch Verreiben mit verdünntem Alkohol fest erhalten werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Präparat bei 62—63°; Bosz: 60,5°. Sdp.$_{13}$: 195°.

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Benzyl-methyl-pyrazole.

Je 0,5 g der beiden Benzyl-methyl-chlor-pyrazole wurden mit etwas weniger als der äquimolekularen Menge Jodmethyl —

um einer Verdrängung von Methyl durch Benzyl vorzubeugen — 3—4 Tage im Rohr auf die Temperatur des siedenden Alkohols erhitzt. Die Anlagerung vollzog sich sehr langsam und blieb so unvollkommen, daß die geringen Mengen der erhaltenen quartären Salze kaum zur Untersuchung ausreichten.

Das Jodmethylat des 1,3-Benzyl-methylderivates schmolz unter teilweiser Sublimation je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 200° und 210°; die isomere Verbindung aus dem 1,5-Derivat zersetzte sich dagegen schon bei 160° unter lebhaftem Aufschäumen. Da ein auf dem umgekehrten Weg — durch Anlagerung von Jodbenzyl an das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol — dargestelltes Präparat weit höher schmolz (s. unten), muß jenes Produkt noch unrein gewesen sein, doch erlaubte die geringe Menge keine weiteren Reinigungsversuche. Übrigens fand Bosz (S. 37 f.), der die Substanz gleichfalls aus 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol und Jodmethyl gewann, den Schmelzpunkt noch wesentlich niedriger, nämlich bei 138°. Aus den eingehenden Versuchen, die Bosz mit dem Körper anstellte, geht hervor, daß er in besonderem Maße zur Zersetzung neigt, und hierauf sind aller Wahrscheinlichkeit nach die weit auseinandergehenden Schmelzpunktsbefunde zurückzuführen.

Anlagerung von Jodbenzyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Je 5 g der beiden Isomeren wurden mit der äquivalenten Menge Jodbenzyl (3 g) im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 6 Stunden war das 1,3-Derivat bereits zu etwa einem Drittel in das quartäre Salz verwandelt, während sich im anderen Fall noch keine Krystalle gebildet hatten. Im ganzen erhitzte man 2 Tage und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Die Ausbeute an den reinen Salzen war wieder sehr gering, immerhin aber besser als bei den eben besprochenen umgekehrten Versuchen.

Das aus dem festen Dimethylderivat gewonnene Jodbenzylat schmolz bei verschiedenen Versuchen zwischen 212° und 214° oder bei 215—216°, das Isomere verhältnismäßig scharf und konstant bei 214—215°. Die Schmelzpunkte von Mischungen schwankten zwischen 211° und 216°.

0,0428 g (aus festem Dimethylder.) verbr. 1,2 ccm n/10-$AgNO_3$.
0,1047 g (aus flüssigem Dimethylder.) verbr. 3,0 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2ClJ$:		Gefunden:	
J	36,4	35,6	36,4 %.

Gemische des Jodbenzylates vom 1,5-Dimethylderivat mit dem Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methyl-derivates, also identischer Produkte, die als 1,5-Dimethyl-2-benzyl-3-chlor-pyrazolium-jodid bezeichnet werden können, schmolzen bei 213°. Mischte man das isomere Jodbenzylat, das sich vom 1,3-Dimethylderivat ableitete, mit dem Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-derivates zusammen, also gleichfalls identische Produkte, die das 1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazoliumjodid vorstellen, so fand man die Schmelzpunkte bei 198°, obwohl, wie oben bemerkt, der eine Bestandteil des Gemisches für sich bereits bei 160° schmolz. Aber auch bei Gemischen aus den isomeren Salzen waren keine Schmelzpunktserniedrigungen zu beobachten, denn es schmolzen beispielsweise ein Gemisch des Jodmethylates vom 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol mit dem Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols bei 212° und ein Gemisch aus dem Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols mit dem Jodbenzylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols bei 196°; zwischen den Schmelzpunkten der Gemische von Präparaten identischer und isomerer Substanzen war also praktisch kein Unterschied.

Benzylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5).

Ohne Alkali. Das Pyrazolon wurde mit der etwa $1\frac{1}{2}$fach molekularen Menge Benzylchlorid im Ölbad zuerst auf 180—200° und nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung noch einige Zeit auf 220—240° erhitzt. Nach dem Erkalten bildete das Reaktionsgemisch eine harte, glasige Masse, die beim Verreiben mit Äther krystallinisch wurde. Krystallisationsversuche scheiterten, auch erwies sich eine Vakuumdestillation als undurchführbar. Bei der Behandlung mit Natronlauge blieb ein Teil ungelöst, der sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Der Körper, der kleine Stäbchen vom Schmp. 142—143° bildet, enthält anscheinend

drei Benzylgruppen, jedoch ist die Untersuchung der Substanz noch nicht abgeschlossen.

Aus der Lauge schied sich beim Ansäuern mit Essigsäure eine Verbindung ab, die in Soda unlöslich war, dagegen löslich in Ammoniak und in Mineralsäuren. Aus mäßig verdünntem Alkohol krystallisierte sie in filzig verwachsenen, weichen, kleinen Nädelchen vom Schmp. 154—155°. Die Untersuchung dieses Körpers steht noch aus.

Mit Alkali. Zu einer Lösung von 5 g 3-Methyl-pyrazolon gab man 8,8 g staubfeines Natrium ($1^1/_2$ Atg.), worauf beim Schütteln sich das Natriumsalz des Pyrazolons in schleimiger Form ausschied, fügte $7^1/_2$ g Benzylchlorid ($1^1/_2$ Molg.) hinzu, erwärmte zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbad, filtrierte vom Kochsalz ab und dampfte das Filtrat zur Trockne. Den festen Rückstand, der innerhalb weiter Grenzen schmolz, verrieb man mit Alkohol, saugte vom Ungelösten scharf ab, verdunstete den Alkohol und destillierte das hinterbliebene Produkt im Vakuum. Der Körper ging unter 14 mm Druck bei 192—194° über und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wie ein zum Vergleich nach Curtius (a. a. O.) aus Acetessigester und Benzylhydrazin dargestelltes Präparat, bei 174—175°; Curtius: 175—176°. Auch die Schmelzpunkte der salzsauren Salze (120°) und der Isonitrosoderivate (149° in rohem Zustand, statt 152°) stimmten überein. Der Körper war demnach das 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5).

Der nicht in Alkohol hineingegangene Teil des Reaktionsproduktes wurde durch Auskochen mit Alkohol gereinigt und schmolz dann bei 224—226°. Die Analyse ergab, daß in ihm ein isomeres Benzylderivat des Methyl-pyrazolons vorlag.

0,0266 g gaben 3,6 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
N	14,9	15,3 %.

Da der Körper in Laugen, Soda und Säuren löslich ist und mit salpetriger Säure eine grünlich-gelbe Nitrosoverbindung gibt, die allerdings wegen Substanzmangels nicht näher untersucht werden konnte, muß in ihm die 4-Stellung unbesetzt sein; die Verbindung kann daher nur das isomere 1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) sein. In unreinem Zustand ist

diese Substanz bereits von Bosz (S. 30) erhalten worden. Pikrate geben beide N-Benzyl-pyrazolone im Gegensatz zu den entsprechenden N-Alkylverbindungen nicht.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die isomeren Benzyl-methyl-pyrazolone.

Als man das niedriger schmelzende Benzyl-methyl-pyrazolon in bekannter Weise mit Phosphoroxychlorid einen Tag im Rohr auf etwa 140° erhitzte, erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung eine chlorhaltige Verbindung, die nicht nur im Siedepunkt (148—150° unter 13 mm), sondern auch in der Dichte (d_4^{20} = 1,165, statt 1,161) mit dem 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol genügend übereinstimmte, um an der Identität der beiden Substanzen keinen Zweifel zu lassen.

Die Umwandlung des isomeren Benzyl-methyl-pyrazolons in ein Chlor-pyrazol gelang nicht, denn bei 145—150° trat noch keine Umsetzung mit dem Phosphoroxychlorid ein, bei 200—210° aber verkohlte das Gemisch gänzlich. Da 3-Pyrazolone sich allgemein schwerer in gechlorte Pyrazole überführen lassen als die 5-Isomeren, spricht auch dieses Verhalten für die oben angenommene Konstitution der Verbindung.

Spaltung der quartären Salze.

Die Verbindungen sind im folgenden der größeren Deutlichkeit halber entsprechend ihrer Darstellungsweise benannt.

Als die Jodmethylate der isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole im Luftbad unter gewöhnlichem Druck über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurden, spaltete sich Jodmethyl ab und darauf folgte in beiden Fällen ein Öl, das bereits im Abflußrohr erstarrte; nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz für sich und mit 1,5-Dimethyl-chlor-pyrazol gemischt bei 45—47°. Das Perchlorat zeigte sofort den richtigen Schmp. 173—174°.

Die Brommethylate ließen sich unter gewöhnlichem Druck glatt destillieren; im Vakuum fand dagegen Abspaltung von Brommethyl statt, und man erhielt wieder in beiden Fällen das 1,5-Dimethylderivat.

Aus dem Jodäthylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-

pyrazols und aus dem Jodmethylat des 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols entstand bei der Zersetzung unter gewöhnlichem Druck ein Öl, das bei 215—217°, unter 18 mm Druck bei 100—102° konstant überging und sich dadurch als einheitliches 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol erwies. Bestätigt wurde dies durch den Schmelzpunkt der Perchlorate, der im ersten Fall ohne weitere Reinigung bei 138—139°, im zweiten bei 136—138° lag. Gemische mit reiner Vergleichssubstanz schmolzen in beiden Fällen bei 138—139°.

Das Jodäthylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols lieferte dagegen bei der Spaltung unter gewöhnlichem Druck ein Pyrazol, das zum größten Teil erstarrte. Einige Krystalle, die man auf Ton abgepreßt und mit Ligroin gewaschen hatte, schmolzen für sich und gemischt mit 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol bei 44—45° und gaben ein Perchlorat vom Schmp. 172—173°. Es lag also das eben genannte Pyrazol vor. Die öligen Bestandteile des Destillates wurden nach Möglichkeit abgetrennt und gleichfalls mit Überchlorsäure versetzt. Das ausfallende Salz schmolz anfänglich bei 140°, nach einmaligem Umfällen bei 165°. Das bei 99° schmelzende Perchlorat des noch in Betracht kommenden 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols konnte in den Mutterlaugen nicht nachgewiesen werden; auch die nicht erstarrten Anteile des Destillates waren also im wesentlichen 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol.

Für die Spaltung des Jodmethylates vom 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol stand nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung. Das Destillat erstarrte zu einer Krystallmasse, die ungereinigt bei 43° schmolz und ein Perchlorat vom Schmp. 160—162° lieferte. Der Mischschmelzpunkt des Salzes mit einem reinen Vergleichspräparat lag bei 166—168°. Das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol war also auch in diesem Fall neben Jodäthyl das einzige nachweisbare Spaltprodukt.

Bei der Spaltung des Jodbenzylates vom 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol und des Jodmethylates vom 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol entstand glatt das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Perchlorat identifiziert wurde.

Das Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols hätte nach der Regel durch Abspaltung von Jodbenzyl in das flüssige 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol übergehen sollen. Statt dessen erhielt man als einziges Reaktionsprodukt das 1,5-Dimethylderivat vom Schmp. 46—47°, das durch molekulare Umlagerung aus jenem entstanden war. Bei einem Kontrollversuch mit dem — identischen — Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols ließ sich die Natur des entstandenen Spaltproduktes leider nicht mit völliger Sicherheit feststellen, da der Versuch nur mit einer äußerst geringen Substanzmenge ausgeführt werden konnte.

IV. Über Alkylderivate des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols, sowie über Acylderivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazols.

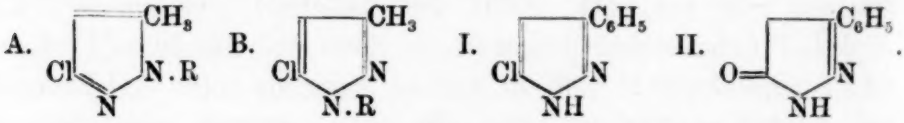
Von

K. v. Auwers und **H. Mauss.**

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

I. Alkylderivate.

In der voranstehenden Arbeit ist gezeigt worden, daß im Gegensatz zu den nicht existenzfähigen einfachen 1,5-Dialkylpyrazolen ihre Chlorderivate vom Typus A nicht nur beständig sind, sondern sogar im Vergleich zu den Isomeren vom Schema B begünstigte Formen darstellen.

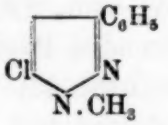


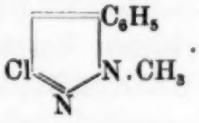
Es war nunmehr zu prüfen, wie sich die Isomerie- und Beständigkeitsverhältnisse gestalten, wenn das am Kern haftende „positive“ Methyl durch das „negative“, mehr Raum und Affinität beanspruchende Phenyl ersetzt wird. Diese Untersuchung war auch deswegen notwendig, weil nach den Angaben in der Literatur mehr N-Methylderivate des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols (I) und des entsprechenden 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (II) existieren sollten, als die Strukturtheorie voraussehen läßt.

Michaelis und Dorn[1]) erhielten aus dem 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5), über dessen Konstitution kein Zweifel besteht (s. unten), durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid ein Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 62°, das nach seiner Herkunft das 1,3,5-Derivat (III) sein muß. Derselbe Körper wurde auch gewonnen, wenn man 3-Phenyl-5-chlor-

[1]) Ann. Chem. **352**, 169 ff. (1907).

pyrazol und Jodmethyl auf 100° erhitzte. Dagegen entstand eine isomere, bei 76° schmelzende Verbindung, wenn die Methylierung des Phenyl-chlor-pyrazols in Gegenwart von Alkali vorgenommen oder aus dem „Isoantipyrin-chlorid", dem 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-chlorid, Chlormethyl abgespaltet wurde. Michaelis[1]) vermutete in diesem Körper das 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (IV), hielt jedoch diese Struktur nicht für sicher erwiesen.

III. 

IV. 

Außerdem geben Michaelis und Dorn an, daß bei der Destillation des Isomeren vom Schmp. 62° ein Produkt entsteht, das bei 47° schmilzt, beim Umkrystallisieren aus Ligroin aber seinen Schmelzpunkt wieder auf 62° erhöht. Über die Natur dieser Substanz äußern sich die genannten Chemiker nicht.

Verwickelt werden die Verhältnisse durch Beobachtungen von Rojahn.[2]) Dieser Forscher erhielt bei der Methylierung des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) mit Toluol-p-sulfosäuremethylester und Natriummethylat zwei Methyl-phenyl-pyrazolone: das eine schmolz bei 165° und lieferte mit Phosphoroxychlorid das Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 62°; das andere schmolz bei 96° und verharzte bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid. Nun war aber bereits ein bei 207° schmelzendes Methyl-phenyl-pyrazolon bekannt, das sich unter anderem durch Kondensation von Benzoylessigester mit Methylhydrazin gewinnen läßt und daher das 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) ist. Dieses Pyrazolon wird durch Phosphoroxychlorid gleichfalls in das gechlorte Pyrazol vom Schmp. 62° übergeführt, was nicht ohne weiteres verständlich ist. Und ebenso unerklärlich war zunächst, daß Rojahn bei der Methylierung des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols zu einem Methyl-phenyl-chlor-pyrazol gelangte, daß trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus verschiedenen Mitteln den konstanten

[1]) A. a. O., S. 153.
[2]) Ber. 55, 2961, 2963 (1922).

Schmp. 43° beibehielt. Darnach schienen je drei verschiedene N-Methyl-phenyl-pyrazolone und N-Methyl-chlor-pyrazole zu bestehen.

Unsere Nachprüfung hat folgendes ergeben:

Methyliert man das 3-Phenyl-pyrazolon-(5) vom Schmelzpunkt 236° in Gegenwart von Alkali mit Jodmethyl, so entstehen drei isomere Verbindungen, zwei alkalilösliche und eine alkaliunlösliche. Von den ersteren ist die eine das bekannte 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 207°, die andere ein neues, bei 161° schmelzendes Pyrazolon, in dem nur das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazolon-(3) vorliegen kann. Denn die Verbindung wird durch Erhitzen mit Jodmethyl und darauffolgende Behandlung mit Alkali in das gleiche „Isoantipyrin" übergeführt, das auf entsprechende Weise aus dem isomeren Pyrazolon vom Schmp. 207° gewonnen wird. Außerdem gibt das neue Pyrazolon mit salpetriger Säure eine grünlich-gelbe Nitrosoverbindung, was bekanntlich charakteristisch für 3-Pyrazolone ist. Durch Phosphoroxychlorid wird das neue Pyrazolon in das gechlorte Pyrazol vom Schmp. 76° umgewandelt, wodurch dessen Konstitution nunmehr eindeutig festgestellt ist.

Da vor Durchführung der eben besprochenen Versuche an die Möglichkeit gedacht werden konnte, daß bei der Methylierung des Phenyl-pyrazolons auch ein 4-Methylderivat entstanden sein könne, hatte man diese Verbindung, das 3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5), aus Methyl-benzoylessigester und Hydrazin dargestellt. Der Körper schmilzt bei 213—214,5° und ist alkalilöslich. Der Körper vom Schmelzpunkt 138°, den v. Rothenburg[1]) bei der Methylierung des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) in winziger Menge erhielt und ohne Beweis für das genannte 4-Methylderivat erklärte, ist keinenfalls diese Substanz, sondern wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen gewesen.

Das alkaliunlösliche Methylierungsprodukt, das bei 106° bis 106,5° schmolz, erwies sich als 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol, denn als O-Äther ließ er sich durch Salzsäure zum 3-Phenyl-pyrazolon-(5) verseifen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **52**, 35 (1895).

Nach diesen Ergebnissen ist anzunehmen, daß Rojahns Körper vom Schmp. 165° keine einheitliche Substanz gewesen ist, sondern ein Gemisch von Pyrazolon (207°) und dem Isomeren (161°), in dem das erstere stark überwog, da das Produkt mit Phosphoroxychlorid das Chlorpyrazol (62°) lieferte. Wir halten diese Vermutung für wahrscheinlich, weil die Trennung und Reindarstellung der verschiedenen Methylierungsprodukte ziemlich mühsam ist. In der bei 96° schmelzenden Substanz von Rojahn könnte der O-Methyläther des Pyrazolons — in nicht ganz reinem Zustand — vorgelegen haben, was auch Rojahn in Erwägung zieht, jedoch steht dieser Auffassung die Angabe entgegen, daß das Produkt alkalilöslich gewesen sei.

Leichter ließen sich die Verhältnisse der methylierten Phenyl-chlor-pyrazole klären, denn es stellte sich bald heraus, daß nur die beiden von Michaelis beschriebenen Verbindungen (62° und 76°) selbständige Individuen sind, Rojahns bei 43° schmelzendes Produkt dagegen ein Gemisch jener beiden gewesen ist. Bei der Methylierung des Phenyl-chlor-pyrazols entstehen nämlich häufig Gemische der beiden isomeren Methylderivate, deren Schmelzpunkte mit der Zusammensetzung wechseln, aber immer unter 60° liegen. Da diese Verbindungen sich weder in ihren Siedepunkten noch in ihren Löslichkeitsverhältnissen nennenswert unterscheiden, ist ihre Trennung mit physikalischen Hilfsmitteln äußerst schwierig. Nur durch häufig wiederholtes Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther erhält man schließlich nebeneinander zwei verschiedene Arten von Krystallen: glänzende, weiße Blättchen und feine, büschelförmig verwachsene Nädelchen. Trennt man sie mechanisch und krystallisiert sie für sich weiter um, so wird der Schmelzpunkt der Blättchen bei 62°, der der Nadeln bei 76° konstant, d. h. man hat aus dem Gemisch die beiden bekannten Isomeren isoliert.

Sehr glatt lassen sich dagegen derartige Gemische auf chemischem Wege zerlegen. In der voranstehenden Arbeit wurde mitgeteilt, daß das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol eine stärkere Base als das 1,5-Dimethylderivat ist und das gleiche für die Homologen gilt. Dieser Unterschied ist bei den N-Methyl-phenyl-chlor-pyrazolen noch schärfer ausgeprägt, denn von

diesen Basen, die schwächer sind als die Dialkyl-chlor-pyrazole, vermag nur die 1,3-Methyl-phenylverbindung mit Chlorwasserstoff — unter Ausschluß von Feuchtigkeit — ein Salz zu bilden. Leitet man daher in eine absolut ätherische Lösung der beiden Basen trockenen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich das Chlorhydrat der Verbindung vom Schmp. 62° aus, während das Isomere in Lösung bleibt. Auch in Benzol oder Ligroin läßt sich die Trennung auf diese Weise durchführen. Meist löste man das Basengemisch in der 5—6 fachen Menge Äther, saugte den pulverigen Niederschlag ab, wusch mit Äther nach und verdunstete das Filtrat. Das luftempfindliche Salz schied beim Verreiben mit Wasser die Verbindung (62°) ab; der Rückstand aus dem Filtrat war das Isomere. In der Regel waren beide Substanzen bereits so gut wie rein und brauchten höchstens noch einmal umkrystalllisiert zu werden.

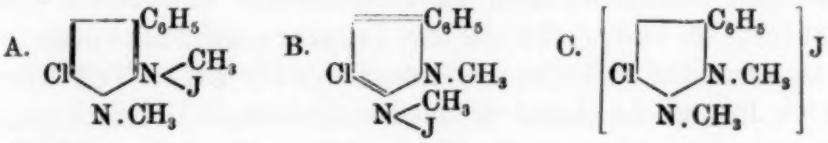
Ebenso leicht und glatt gelingt die Trennung der entsprechenden Äthyl- und Benzylderivate.

Es wurde oben erwähnt, daß Michaelis und Dorn durch Destillation des Körpers (62°) ein Produkt vom Schmp. 47° erhielten. Als wir den Versuch wiederholten, beobachteten wir ähnliches, denn das erstarrte Destillat schmolz bei 48—50°. Schon die Angabe der genannten Autoren, daß jenes Präparat nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 62° schmolz, spricht gegen die an sich naheliegende Vermutung, daß bei der Destillation eine partielle Umlagerung erfolgt sei. In Übereinstimmung damit ließ sich in unserem destillierten Präparat nach der Salzsäuremethode keine Spur des höher schmelzenden Isomeren nachweisen. Das Sinken des Schmelzpunktes ist daher entweder die Folge einer geringen Zersetzung, oder es bildet sich vielleicht bei der Destillation eine allotrope Modifikation des Körpers (62°), die sich beim Umkrystallisieren alsbald wieder in die beständige Form verwandelt. Wir haben uns jedoch mit dieser Frage nicht weiter beschäftigt. Der Schmelzpunkt des höher schmelzenden Isomeren wird durch Destillation der Base nicht verändert.

Von einer Umlagerung des einen Methylderivates in das andere haben wir auch bei anderen Gelegenheiten nichts bemerkt, wie überhaupt eine Verschiebung von Alkylen an den

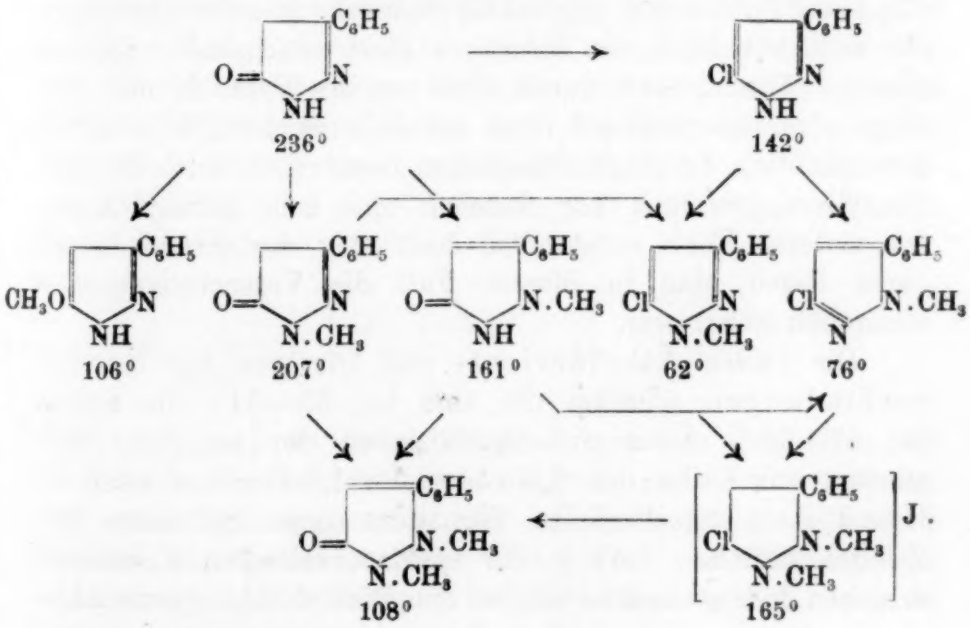
Stickstoffatomen von Pyrazolen und Indazolen bisher in keinem Fall beobachtet worden ist.

Erhitzt man die beiden Methylverbindungen mit Jodmethyl auf 100°, so erhält man aus beiden das gleiche Jodmethylat vom Schmp. 165° (Michaelis und Dorn: 167°). Die Identität des „Antipyrins“ und des „Thiopyrins“, die aus den Präparaten verschiedener Darstellung gewonnen werden können, ist schon von Michaelis und Dorn erkannt worden, während Michaelis die Jodmethylate als verschieden im Sinne der Formeln A und B ansah und dementsprechend verschiedene



„Antipyrine“ aus ihnen erwartete. Die Isomerie verschwindet, wenn man, wie in analogen Fällen, dem Salz die moderne Formel C gibt; die Betrachtungen, die Michaelis (a. a. O.) bei dieser Gelegenheit über gewisse Isomeriemöglichkeiten bei Antipyrinen anstellt, haben heute keine Bedeutung mehr.

Die Isomerieverhältnisse und gegenseitigen Beziehungen der im vorstehenden besprochenen Pyrazolone und Chlorpyrazole sind in der folgenden Übersicht nochmals klargelegt.



Im Besitz der oben geschilderten Trennungsmethode haben wir den Verlauf der Methylierung des Phenyl-chlor-pyrazols unter verschiedenen Bedingungen etwas näher untersucht. Führt man die Methylierung ohne Alkali durch, indem man das Pyrazol mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat auf 100° erhitzt, so erhält man ausschließlich das Isomere vom Schmp. 62°. Ebenso ausschließlich entsteht umgekehrt das Methylderivat vom Schmp. 76°, wenn man das Natriumsalz des Pyrazols unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit, z. B. in trockenem Toluol, mit Jodmethyl umsetzt. Methyliert man in Gegenwart von Alkali und Wasser, so bilden sich beide Isomere nebeneinander, und zwar ungefähr 2 Teile des Körpers (62°) auf 1 Teil Körper (76°). Es macht dabei keinen wesentlichen Unterschied, ob man das Pyrazol in methylalkoholischer Lösung von Natriummethylat mit Jodmethyl oder Toluol-p-sulfosäuremethylester oder in wäßriger Lauge mit Dimethylsulfat behandelt. Auch bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl und bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Pyrazol entstehen beide Verbindungen; das Mengenverhältnis war bei unseren Versuchen ungefähr 1:1.

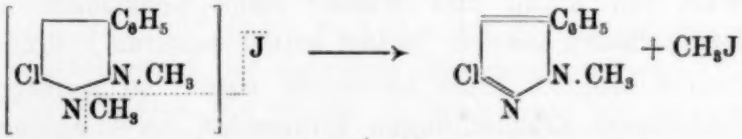
Ganz ähnliches ist über die Äthylierung und Benzylierung des Phenyl-chlor-pyrazols zu sagen. In Anwesenheit von Alkali bilden sich regelmäßig Gemische je zweier Isomeren, die sich mit Hilfe von Salzsäure glatt voneinander trennen lassen, während man durch Erhitzen des Pyrazols mit Jodäthyl oder Benzylchlorid ohne Alkali ausschließlich oder fast ausschließlich die stärker basischen Isomeren erhält. Bei dem Benzylierungsversuch war daneben eine sehr geringe Menge der anderen Form entstanden, doch mag der Grund hierfür darin liegen, daß in diesem Fall die Versuchstemperatur wesentlich höher war.

Die beiden Äthylderivate sind Öle; von den Benzylverbindungen schmilzt die eine bei 53—54°, die andere bei 67—68°. Über die Zugehörigkeit der einzelnen Substanzen zur Reihe der 1,3- oder der 1,5-Derivate kann auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Salzsäure kein Zweifel bestehen. Auch die spektrochemischen Konstanten erlauben hier — anders wie bei den Dialkyl-chlor-pyrazolen —

eine Entscheidung, worüber in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Die Absicht, quartäre Salze der besprochenen drei Paare von Isomeren herzustellen und ihre Spaltung in ähnlicher Weise zu untersuchen, wie dies mit den entsprechenden Salzen der Dialkyl-chlor-pyrazole geschehen war, mußte wegen der schweren Zugänglichkeit dieser Substanzen aufgegeben werden. Selbst die Bildung des einfachsten dieser Salze, des 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-jodids, erfolgt, wie schon Michaelis und Dorn fanden, nur bei tagelangem Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100°, und bei den Homologen versagt das Verfahren so gut wie ganz. Besonders erschwert die Phenylgruppe die Anlagerung von Halogenalkyl, denn während beispielsweise das 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (76°) im Laufe von 2 Tagen annähernd quantitativ in sein Jodmethylat überging, war bei der isomeren 1,3-Verbindung (62°) nach der doppelten Zeit die Anlagerung von Jodmethyl noch nicht vollständig. Entsprechend war aus dem 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol und Jodmethyl nach 4 Tagen noch keine Spur eines Jodmethylates entstanden, während aus der isomeren 1,5-Verbindung wenigstens geringe Mengen eines Anlagerungsproduktes entstanden waren.

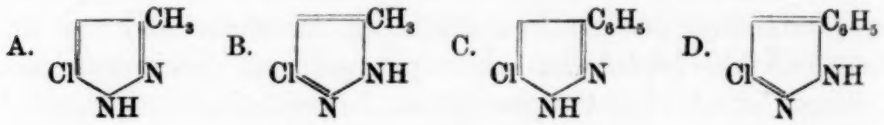
Michaelis und Dorn haben bereits festgestellt, daß das sogenannte Isoantipyrinchlorid in der Hitze in Chlormethyl und das Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 76° zerfällt. Die Wiederholung dieses Versuches mit dem entsprechenden Jodid (165°) ergab, daß bei ihm die Spaltung im gleichen Sinn verläuft und zwar ausschließlich, denn das Reaktionsprodukt lieferte bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff keine Spur eines Salzes. Aus dem Schema:



folgt, daß auch in diesen Verbindungen das Chloratom die Bindekraft des benachbarten Stickstoffs so stark herabsetzt, daß vermutlich regelmäßig das an dieser Stelle gebundene Radikal abgespaltet werden wird. Daß die Phenylgruppe nicht eine ähnliche Wirkung ausübt, ist verständlich, denn da

sie ein Radikal von großer Valenzbeanspruchung ist, so bleibt dem Kohlenstoff 3 nur ein verhältnismäßig geringer Affinitätsbetrag zur Bindung des benachbarten Stickstoffatoms, und dieses kann daher das Methyl um so fester an sich fesseln.

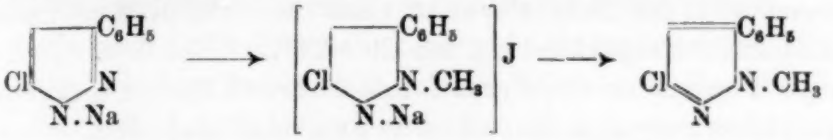
In der voranstehenden Arbeit ist dargelegt worden, daß dem Methyl-chlor-pyrazol von den beiden Formeln A und B vermutlich die zweite zukomut, und sich von ihr das Natriumsalz ableitet. Weiter wurde die Ansicht ausgesprochen, daß die Umsetzung des Natriumsalzes mit Halogenalkylen eine „normale" Austauschreaktion sei, während bei der Alkylierung ohne Alkali nebeneinander eine Anlagerung des Halogenalkyls in wechselndem Betrag an das eine und das andere Stickstoffatom stattfinde. Die hier besprochenen Versuche mit dem Phenyl-chlor-pyrazol bestätigen diese Schlußfolgerungen in erwünschter Weise und machen für diese Verbindung von den beiden Formeln C und D ebenfalls die zweite wahrschein-



lich. Besonders fällt ins Gewicht, daß bei diesem Pyrazol die Alkylierung ohne Alkali nicht zu Gemischen, sondern zu einheitlichen 1,3-Derivaten führt. Daß die Phenylgruppe infolge ihrer Raumerfüllung oder aus sonstigen Gründen Anlagerungen aller Art zu erschweren vermag, ist allgemein bekannt. So findet in diesem Fall eine Anlagerung von Halogenalkyl nur statt, wenn Moleküle vom Typus D vorliegen, während der Austausch eines Natriumatoms gegen ein Radikal trotz der Nachbarschaft des Phenyls vor sich gehen kann. Daß in Gegenwart von Alkali und Wasser beide Reaktionen nebeneinander verlaufen können, bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Ebenso braucht kaum besonders betont zu werden, daß die beobachteten Erscheinungen keineswegs die Annahme ausschließen, daß das Phenyl-chlor-pyrazol in flüssigem Zustand aus Molekülen beider Art besteht, wofür man das Verhalten gegen Diazomethan anführen könnte. Wieweit diese Frage auf physikalischem, insbesondere spektrochemischem Wege geklärt werden kann, soll noch geprüft werden.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Schwierigkeit, mit der sich die Anlagerung von Halogenalkylen an das Phenyl-chlor-pyrazol vollzieht, das Reaktionsschema:



noch weniger wahrscheinlich macht als im Falle des Methyl-chlor-pyrazols, und dementsprechend das Symbol D für das freie Pyrazol und sein Natriumsalz an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

II. Acylderivate.

Während bekanntlich Indazole bei der Acylierung in der Regel paarweise isomere Verbindungen liefern, von denen die eine Form mehr oder weniger labil ist und in die andere umgewandelt werden kann, sind bisher weder bei den Tetrahydro-indazolen[1]) noch bei den Pyrazolen ähnliche Isomerieerscheinungen beobachtet worden. Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß bei den Alkylderivaten gechlorter Pyrazole Isomerien möglich sind, die sich bei einfachen Pyrazolen noch nicht nachweisen ließen, war es nicht ausgeschlossen, daß auch hinsichtlich isomerer Acylderivate die Verhältnisse bei den gechlorten Pyrazolen günstiger liegen. Wir haben deshalb das 3(5)-Methyl- und 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazol daraufhin untersucht.

Ein N-Acetylderivat des Methyl-chlor-pyrazols ist bereits von Michaelis und Rojahn[2]) gewonnen worden, indem sie das Natriumsalz des Pyrazols in einem Gemisch von absolutem Äther und Benzol mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° erhitzten. Sie beschreiben die Verbindung als ein Öl, das bei 201—202° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Den Schmelzpunkt der Substanz fanden sie bei +15°.

Wir erhielten die gleiche Substanz, als wir Acetylchlorid unter denselben Bedingungen auf die freie Base einwirken ließen, oder eine ätherische Lösung des Natriumsalzes auf

---

[1]) Auwers, Buschmann und Heidenreich, Ann. Chem. **434**, 277 (1923).

[2]) Ber. **50**, 752 (1917); Inaug.-Diss., Rostock 1916, S. 47.

dem Wasserbade mit Acetylchlorid digerierten, oder das Silbersalz mit dem Chlorid umsetzten, oder endlich die Acetylierung in Pyridin vornahmen. Unsere Präparate siedeten meist bei 198—200°; der Schmelzpunkt eines aus Petroläther umkrystallisierten Präparates lag bei 20—21°.

Als wir aber das Pyrazol mit überschüssigem Acetylchlorid ohne ein Verdünnungsmittel auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung gekocht hatten, ging das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck bereits bei 135—136° über, zeigte jedoch bei der Rektifikation den gewöhnlichen hohen Siedepunkt 198—200°. Anscheinend war also ursprünglich ein labiles Acetylderivat entstanden, das sich bei der zweiten Destillation in die stabile Form umlagerte. Die Wiederholung dieses Versuches lieferte ein Produkt, das bei der ersten Destillation innerhalb weiter Grenzen, bei der zweiten wiederum bei 198—200° überging. Es wurde also der Eindruck erweckt, als ob diesmal die Umlagerung bereits während der ersten Destillation allmählich vor sich gegangen wäre. Bei allen weiteren Versuchen entstand dagegen von vornherein das Acetylderivat mit dem hohen Siedepunkt; alle Versuche, das vermutliche oder vermeintliche „labile" Isomere wieder zu erhalten, blieben erfolglos. In der Annahme, daß bei dem ersten Versuch die Beschaffenheit des Acetylchlorids den abweichenden Reaktionsverlauf verursacht habe, verwendete man nacheinander gewöhnliches Chlorid oder frisch über Dimethylanilin destilliertes, salz- und essigsäurefreies Chlorid; das eine Mal schloß man sorgfältig Feuchtigkeit aus, das andere Mal gab man etwas Eisessig oder Chlorwasserstoff zu; man ließ im offenen Gefäß sieden oder erhitzte im Rohr auf 100°; man destillierte das Rohprodukt im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck usw., jedoch waren alle diese Abänderungen ohne jeden Einfluß.

Unwillkürlich wird man an ähnliche Erscheinungen erinnert, die seinerzeit bei den labilen Formen des 5-Chlor- und 5-Brom-indazols beobachtet wurden[1]), jedoch erscheint es fraglich, ob die damals zur Erklärung herangezogene „Keimtheorie" hier gleichfalls anwendbar ist. Selbstverständlich haben wir

[1]) Auwers u. Lange, Ber. 55, 1149 (1922).

auch eingehend geprüft, ob die einmalige Beobachtung eines niedrigeren Siedepunktes auf irgendeinem Irrtum oder Versehen beruhen könne, glauben jedoch diesen Verdacht ausschließen zu dürfen, zumal, wie bemerkt, bei einem zweiten Versuch auch nicht sofort ein konstant bei 198—200° siedendes Produkt erhalten wurde. So müssen wir einstweilen lediglich den Tatbestand verzeichnen, gedenken aber, unter veränderten Verhältnissen die Versuche nochmals aufzunehmen.

Ein N-Benzoylderivat des 3(5)-Methyl-pyrazols ist gleichfalls schon von Michaelis und Rojahn (a. a. O.) dargestellt worden, und zwar aus dem Natriumsalz des Pyrazols und Benzoylchlorid. Wir haben diesen Versuch nachgearbeitet und ferner das Säurechlorid auch mit dem Silbersalz und mit der freien Base zur Umsetzung gebracht. In allen Fällen erhielten wir eine Verbindung, die sich durch ihren Siedepunkt 300—302° als das bereits bekannte Benzoylderivat erwies; Anzeichen für die Bildung eines Isomeren wurden niemals beobachtet. Der bisher als Öl beschriebene Körper kann übrigens auch in festem Zustande gewonnen werden und schmilzt bei 36—37°.

Ähnlich verliefen Versuche mit *m*- und *o*-Nitrobenzoylchlorid, bei denen gleichfalls jeweils nur ein Reaktionsprodukt vom Schmp. 125—125,5° bzw. 139—140° erhalten wurde. Besonders bei den Versuchen mit der ortho-Verbindung wurde sorgfältig nach einem etwaigen Isomeren geforscht, da die labilen Formen der o-Nitrobenzoyl-indazole durch verhältnismäßig große Beständigkeit ausgezeichnet sind; es wurde jedoch nichts beobachtet, was auf die Existenz einer Nebenform hingedeutet hätte.

Nach diesen Mißerfolgen gelang es fast wider Erwarten, beim Phenyl-chlor-pyrazol in einigen Fällen die gesuchten Isomeren aufzufinden. Bei der Acetylierung dieses Pyrazols entstand regelmäßig ein Gemisch zweier Isomerer, mochte man Acetylchlorid auf die Base in Äther oder Pyridin oder auf ihr Silber- oder Natriumsalz einwirken lassen. Bemerkenswerterweise erhielt man auch dann ein solches Gemisch, wenn man mit dem Natriumsalz unter Ausschluß von Feuchtigkeit arbeitete, also unter Bedingungen, unter denen die Alkylierung zu einheitlichen Produkten führt. Da ein chemisches Ver-

fahren zur Trennung der Isomeren nicht aufgefunden werden konnte, und die beiden Substanzen in ihren Siedepunkten und Löslichkeitsverhältnissen kaum einen Unterschied aufweisen, blieb nichts anderes übrig, als sie immer von neuem aus niedrigsiedendem Petroläther umzukrystallisieren, bis man einerseits rhombisch geformte Plättchen vom konstanten Schmelzpunkt 69—70° und feine Nädelchen vom ebenso konstanten Schmelzpunkt 75—76° erhielt. Gemische ungefähr gleicher Mengen beider Substanzen schmolzen zwischen 52° und 62°, und innerhalb dieser Grenzen pflegten auch die Schmelzpunkte der bei den einzelnen Acetylierungsversuchen erhaltenen Rohprodukte zu liegen. Wegen der unvollkommenen Trennungsmethode läßt sich über das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren jeweilig entstanden, nichts Sicheres sagen, doch hatte man den Eindruck, als ob bei der Umsetzung des Natriumsalzes mit Acetylchlorid das niedriger schmelzende Isomere erheblich überwog.

Ganz im Gegensatz zur Acetylierung verlief die Benzoylierung des Phenyl-chlor-pyrazols bei den bisherigen Versuchen nur in einer Richtung, denn wenn man die freie Base mit Benzoylchlorid verschieden hoch erhitzte, oder das Silbersalz mit dem Chlorid umsetzte, entstand stets als einziges Reaktionsprodukt eine Benzoylverbindung vom Schmp. 89—90°.

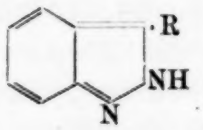
Isomerie trat dagegen wieder bei dem o-Nitrobenzoylderivat auf, und hier ließen sich auch die beiden Substanzen infolge ihrer ungleichen Löslichkeit in Alkohol ohne Schwierigkeit voneinander scheiden. Auch ist hier die Verschiedenheit der Schmelzpunkte recht groß, denn das eine Isomere schmilzt bei 111—113°, das andere bei 188—189°. Auch in diesem Falle erhielten wir aus dem Natriumsalz in trockenem Toluol beide Verbindungen, davon die niedriger schmelzende überwiegend; aus dem Silbersalz entstand diese Substanz auffallenderweise sogar allein.

Die Frage, welche Formeln den einzelnen Acylderivaten des Phenyl-chlor-pyrazols zukommen, bietet große Schwierigkeiten. Ein Konstitutionsbeweis durch Synthese, wie bei den Alkylverbindungen, erscheint vorläufig ausgeschlossen, denn wenn sich auch vielleicht das eine oder andere entsprechende Pyrazolon darstellen lassen würde, so ist doch die Umwandlung dieser Substanzen in die zugehörigen Chlor-pyrazole auf dem

üblichen Wege nicht möglich, weil die Acylverbindungen zu leicht verseifbar sind. Spektrochemische Bestimmungen an den beiden Acetylderivaten könnten darauf hindeuten, daß das Isomere vom Schmp. 69—70° das 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol und der Körper vom Schmp. 75—76° das 1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol ist, doch kann dieser Schluß noch keineswegs als sicher gelten, und es soll daher erst später, wenn mehr Material vorliegt, auf diese Bestimmungen näher eingegangen werden. Zu der gleichen Auffassung gelangt man auch auf Grund der ungleichen Beständigkeit der beiden Acetylverbindungen. Die höher schmelzende bleibt nämlich auch bei andauerndem Kochen mit Xylol unverändert, während der Schmelzpunkt der anderen mehr und mehr sinkt. Als ein derartig verändertes Produkt aus Ligroin umkrystallisiert wurde, beobachtete man neben den derben Rhomben der ursprünglichen Substanz feine Nädelchen, wie sie das Isomere bildet, jedoch konnte vorläufig wegen der Schwierigkeit der Substanzbeschaffung nicht entschieden werden, ob tatsächlich der Körper vom Schmp. 75—76° gebildet war. Dagegen konnten die beiden Benzoylderivate $^1/_4$ Stunde auf 200° erhitzt werden, ohne sich im geringsten zu verändern.

In der nachstehenden Arbeit wird gezeigt, daß das 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid sich mit größter Leichtigkeit in das strukturisomere 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid verwandeln läßt. Ob die Veränderung des niedrigschmelzenden Acetyl-phenyl-chlor-pyrazols auf einer analogen Verschiebung beruht, die sich jedoch, bezogen auf den kernständigen Kohlenwasserstoffrest, in umgekehrter Richtung vollzieht, und ob ferner die gleiche molekulare Umlagerung bei dem o-Nitrobenzoylderivat aus irgendeinem Grunde nicht oder nur schwer möglich ist, sind Fragen, zu deren Beantwortung weitere Versuche erforderlich sind. Ähnliche Unterschiede in der Beständigkeit findet man bekanntlich bei den als raumisomer angesehenen Acyl-indazolen, doch zwingt dies nicht zu dem Schluß, daß die Natur der Isomerie bei beiden Körpergruppen die gleiche ist. Denn neben mancher Ähnlichkeit bestehen auch Unterschiede zwischen den beiden Arten von Acylverbindungen. Es sei z. B. daran erinnert, daß Substitution

am Kohlenstoffatom des Pyrazolrings der Indazole die sonst so leichte Bildung von isomeren Acylderivaten sehr erschwert, denn bei Indazolen der Form



ist diese Isomerie trotz zahlreicher Versuche nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden.[1]) Ferner fehlt bei den isomeren Acyl-pyrazolen anscheinend ein Unterschied, der für die isomeren Acyl-indazole charakteristisch ist: bei diesen lassen sich nämlich die labilen Formen durch Chlorwasserstoff in trockenem Äther sehr leicht verseifen, während die stabilen Isomeren widerstandsfähiger sind; die isomeren Acyl-pyrazole erweisen sich dagegen nach unseren, allerdings nur vereinzelten Versuchen entweder als gleich leicht verseifbar, wie die Acetyl-phenyl-chlor-pyrazole, oder als gleich beständig, wie die entsprechenden Benzoylderivate.

Auf die Schwierigkeiten, die sich für die Formulierung der einzelnen Acyl-pyrazole aus ihrer Entstehung bei den verschiedenen Acylierungsversuchen ergeben, wollen wir vorläufig nicht eingehen. Da bei den erwähnten Carbonamiden des Methyl-pyrazols Strukturisomerie als sicher festgestellt gelten darf, liegt es am nächsten, auch die in dieser Arbeit behandelten Isomeriefälle auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Wo eine Acylverbindung bisher nur in einer Form erhalten wurde, muß die Frage nach ihrer Konstitution vorläufig offen gelassen werden; wo Isomere vorliegen, soll aus gewissen Analogiegründen bis auf weiteres das weniger beständige bzw. niedriger schmelzende als das 1-Acyl-3-phenyl-derivat betrachtet werden. Wir bemerken jedoch ausdrücklich, daß wir diese Formeln nur als vorläufige ansehen, über deren Berechtigung weitere Versuche zu entscheiden haben werden.

---

[1]) Auwers u. Lohr, dies. Journ. [2] 108, 297 (1924).

Experimenteller Teil.

I. Methylderivate des 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

Das Ausgangsmaterial, das 3-Phenyl-pyrazolon-(5), wurde nach der Vorschrift von Michaelis und Rassmann[1]) aus Benzoylessigester und Hydrazinhydrat dargestellt. Wie die Autoren angeben, war schon das Rohprodukt rein und die Ausbeute fast quantitativ. Schmp.: 236°.

Methylierung mit Jodmethyl ohne Alkali. Erhitzt man das Pyrazolon nach den Angaben von Michaelis und Dorn[2]) mit überschüssigem Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° und arbeitet nach der gegebenen Vorschrift auf, so erhält man das 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 207°, jedoch in schlechter Ausbeute.

Methylierung mit Dimethyl-sulfat ohne Alkali. Weit besser sind die Ausbeuten, wenn man nach der Vorschrift der gleichen Autoren das Pyrazolon mit der dreifachen Menge Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Es ist dies, wie auch Michaelis und Dorn fanden, das empfehlenswerteste Verfahren. Den Schmelzpunkt des Isonitrosoderivates fanden wir, wie angegeben, bei 162°.

Zur Kontrolle des Konstitutionsbeweises, den Hadank[3]) durch eine Synthese des Körpers aus Benzoylessigester und Methylhydrazin erbrachte, wiederholten wir auch diesen Versuch und erhielten glatt das gleiche Methyl-phenyl-pyrazolon vom Schmp. 207°.

Methylierung in Gegenwart von Alkali. Zur Nacharbeitung des von Rojahn[4]) angestellten Versuches löste man 1,2 g Natrium in 50 ccm und 8 g Phenyl-pyrazolon nebst 9,3 g Toluol-p-sulfosäuremethylester in 25 ccm Methylalkohol, gab zusammen und erhitzte das Ganze auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion. Nach dem Verdampfen des Alkohols verrieb man die zurückgebliebene Masse mit Natronlauge und schüttelte mit Äther durch. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Verdunsten eine Substanz, die unter 18 mm Druck

[1]) Ann. Chem. **352**, 158 (1907).
[2]) Ann. Chem. **352**, 163 (1907).
[3]) Ann. Chem. **352**, 165 (1907).
[4]) Ber. **55**, 2970 (1922).

bei 185—190° überging und aus kochendem Wasser in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisierte. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Petroläther, unlöslich in Natronlauge. Schmp.: 106—106,5°. Die Ausbeute war gut.

0,1082 g gaben 0,2738 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.
0,0718 g „ 10,3 ccm N bei 16° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_2$:		Gefunden:
C	69,0	69,0 %
H	5,8	5,9 „
N	16,1	16,3 „ .

Um zu beweisen, daß in der Verbindung das 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol vorlag, erhitzte man sie mit wenig Alkohol und ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden im Rohr auf 150—160°. Das Reaktionsprodukt erwies sich durch Alkalilöslichkeit, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als das 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

Die alkalische Lösung, die man bei dem oben beschriebenen Versuch erhalten hatte, neutralisierte man genau mit Salzsäure und schüttelte mehrfach mit Chloroform durch, wobei ein Rückstand blieb. Durch Eindunsten des Chloroformauszuges gewann man eine Substanz, die roh bei 158—160° schmolz. Man nahm sie nochmals in Natronlauge auf, fällte durch Kohlensäure und krystallisierte schließlich mehrfach aus siedendem Wasser um. Nunmehr schmolz die Verbindung konstant bei 161°. Ihre Löslichkeit in organischen Mitteln ist ähnlich der des isomeren Methyläthers. Die Ausbeute an diesem Körper, dem 1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolon, war gering. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung der Base färbte sich die Flüssigkeit grünlichgelb; zur Isolierung des Nitrosoderivates reichte die geringe Menge nicht aus.

0,1040 g gaben 0,2620 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.
0,0620 g „ 8,9 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_2$:		Gefunden:
C	69,0	68,7 %
H	5,8	5,8 „
N	16,1	16,0 „ .

Aus dem in Chloroform unlöslichen Rückstand ließ sich neben unverändertem Ausgangsmaterial 1-Methyl-3-phenyl-

pyrazolon-(5) isolieren; zur Trennung diente Alkohol, in dem sich das Methylderivat leichter löst als die Stammsubstanz. Salpetrige Säure fällte aus der Lösung dieses Pyrazolons in Salzsäure sofort die schwer lösliche, rotgelbe Isonitrosoverbindung aus. Ein in 4-Stellung methyliertes Produkt wurde nicht beobachtet.

Zur Überführung in das bekannte 1,2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5), das sog. „Isoantipyrin", erhitzte man eine kleine Menge des 3-Pyrazolons mit Jodmethyl und einigen Tropfen Methylalkohol 6 Stunden im Rohr auf 100°. Um die entstandenen jodwasserstoffsauren Salze zu zersetzen, kochte man den Rohrinhalt mit Wasser, nahm das Isoantipyrin in Chloroform auf, verdampfte und identifizierte den Rückstand durch das bei 142° schmelzende Pikrat und die schön grün gefärbte Nitrosoverbindung vom Schmp. 215°.

3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5). Ein Gemisch von 6 g Methyl-benzoyl-essigester, 1 g 90prozent. Hydrazinhydrat und wenig Alkohol erhitzte man auf dem Wasserbade und verdampfte den Alkohol. Beim Kratzen mit einem Glasstab fiel das Pyrazolon in weißen Krystallen aus, die roh bei 209° bis 210°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 213° bis 214,5° schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Xylol, schwerer in Benzol; löslich in Laugen und Soda, sowie in verdünnter Salzsäure. Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren 5-Pyrazolon lag bei etwa 180°.

0,1909 g gaben 0,4816 g CO_2 und 0,1039 g H_2O.
0,1138 g „ 16,0 ccm N bei 16° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_2$:		Gefunden:
C	69,0	68,8 %
H	5,8	6,1 „
N	16,1	16,2 „ .

II. Alkylderivate des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols.

Bei der Darstellung des Phenyl-chlor-pyrazols hielt man sich genau an die Vorschrift von Michaelis und Rassmann[1]), nur fand man es bequemer, größere Mengen durch Destillation statt durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser zu reinigen. $Sdp._{12}$: 183—186°. Das Destillat pflegte nicht

[1]) A. a. O., S. 159.

ganz scharf bei 140° zu schmelzen; für die völlig reine Substanz geben Michaelis und Rassmann 142° als Schmelzpunkt an. Die Ausbeuten betrugen bei unseren Versuchen, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen dieser Autoren, nicht mehr als 40% des angewandten Pyrazolons.

Den Schmelzpunkt des Chlorhydrats fanden wir, wie angegeben, bei 131°. Der Silbergehalt des Silbersalzes war regelmäßig etwas zu niedrig, was gleichfalls mit den Erfahrungen der genannten Chemiker übereinstimmt.

1. Methylderivate.

1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol aus dem 5-Pyrazolon. Die Darstellung des Körpers geschah nach der Vorschrift von Michaelis und Dorn[1]), deren Angaben über die Eigenschaften der Verbindung wir in allen Punkten bestätigen können.

1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol aus dem 3-Pyrazolon. Das oben beschriebene neue Pyrazolon vom Schmp. 161° erhitzte man mit Phosphoroxychlorid 8 Stunden in einem Ofen, der durch siedendes Nitrobenzol geheizt wurde. Man goß das Reaktionsgemisch in Wasser, neutralisierte genau mit Soda, zog mit Äther aus und verdampfte nach dem Trocknen den Äther. Der Rückstand war fast reines 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol, denn er schmolz bei 74—75°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 30—50° erhöhte den Schmelzpunkt auf 76°. Die charakteristische Art, in Büscheln feiner, weißer Nadeln zu krystallisieren, und der unveränderte Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat bewiesen die Natur des Körpers.

Methylierung des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazolons in neutraler Lösung. a) In Wiederholung eines Versuches von Michaelis und Rassmann erhitzte man äquimolekulare Mengen des Pyrazols und Jodmethyls 4 Stunden im Rohr auf 100° und arbeitete nach der gegebenen Vorschrift auf. Es wurde reines 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol vom Schmp. 62° gewonnen.

b) 2 g Phenyl-chlor-pyrazol (1 Molg.) erhitzte man mit

[1]) A. a. O., S. 169.

4—5 g Dimethylsulfat (3 Molg.) auf dem Wasserbade, bis alles gelöst war, zerstörte dann mit Ammoniak das überschüssige Sulfat, zog mit Äther aus, schüttelte die ätherische Lösung mehrfach mit Natronlauge durch, um Ausgangsmaterial zu entfernen, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte. Das Produkt ging bei 295—296° (Lit.: 296—297°) über, erstarrte schnell und schmolz anfangs bei 47—48°, doch stieg der Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Petroläther auf 61° bis 62°. Die Ausbeute betrug 1,5 g.

Methylierung in alkalischer Lösung. a) Eine Lösung von 3 g Phenyl-chlor-pyrazol in 20 ccm völlig trockenem Toluol kochte man mit 0,39 g staubfeinem Natrium so lange unter Rückfluß, bis alles Metall verschwunden war, und das Natriumsalz sich als eine, das Ganze gleichförmig durchziehende Gallerte abgeschieden hatte. Dann gab man 2,4 g = 1 Molg. Jodmethyl hinzu und erwärmte das Gemisch unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion. Man verdampfte darauf das Toluol, nahm den öligen Rückstand in Äther auf, schüttelte mit Lauge durch, trocknete, verdampfte und destillierte im Vakuum. Die Substanz ging unter 17 mm Druck bei 158—160° über, erstarrte schnell und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 76°. Es lag also das 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol vor. Ausbeute: 1,4 g. Von dem bei 62° schmelzenden Isomeren ließ sich bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure keine Spur nachweisen.

b) Die Methylierung des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols mit Jodmethyl und Natriumäthylat wurde genau in der von Michaelis und Dorn angegebenen Weise durchgeführt. Das Reaktionsprodukt schmolz anfangs zwischen 42° und 48°. Durch mühevolle fraktionierte Krystallisation aus Petroläther vom Sdp. 30° bis 50° ließen sich aus dem Gemisch kleine Mengen der beiden Isomeren vom Schmp. 76° und 62° in reinem Zustande gewinnen. Bei einem späteren Versuch, der ebenso verlief, trennte man die Isomeren mit Hilfe von Salzsäure.

c) Ferner wiederholte man den von Rojahn[1]) beschriebenen Versuch, der statt Jodmethyl Toluol-p-sulfosäure-methylester anwandte. Das Rohprodukt schmolz in diesem Falle

[1]) A. a. O., S. 2967.

zwischen 35° und 43°. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Petroläther gelang es, eine geringe Menge des Methylderivates vom Schmp. 76° rein zu isolieren. Auch diesen Versuch führte man zum zweitenmal aus und konnte dabei nach der Salzsäuremethode beide Isomeren voneinander trennen.

d) Eine Lösung von 3 g Phenyl-chlor-pyrazol und 1 g Ätznatron in 20 ccm Wasser versetzte man mit 5 g Dimethylsulfat und führte die sofort eintretende Umsetzung auf dem Wasserbade zu Ende. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Rohprodukt vom unscharfen Schmelzpunkt 43—52°, das unter 12 mm Druck bei 146—150° überging und dann bei 45—54° schmolz. Durch fraktionierte Krystallisation oder besser durch Salzsäure konnte man die beiden isomeren Methylderivate rein erhalten.

Methylierung des Silbersalzes vom Phenyl-chlor-pyrazol. 2 g Silbersalz wurden in 20 ccm Äther aufgeschlämmt und mit 0,6 g Jodmethyl auf dem Wasserbade bis zur Vollendung der Umsetzung erwärmt. Das Filtrat vom Jodsilber hinterließ nach dem Eindunsten ein Produkt, das zwischen 42° und 54° schmolz und sich mit Salzsäure in die Isomeren (62°) und (76°) zerlegen ließ.

Methylierung mit Diazomethan. 2 g Phenyl-chlor-pyrazol in Äther versetzte man mit der berechneten Menge einer ätherischen Lösung von Diazomethan und ließ bei Zimmertemperatur stehen. Nach 12 Stunden war die Flüssigkeit entfärbt. Man entfernte unverändertes Ausgangsmaterial durch Natronlauge und erhielt ein Rohprodukt, das zwischen 41° und 55° schmolz. Die Trennung durch Salzsäure lieferte schließlich 0,15 g reinen Körper vom Schmp. 62° und 0,12 g des Isomeren vom Schmp. 76°. Die Ausbeuten waren so gering, weil die Umsetzung bei weitem nicht vollständig gewesen war.

1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-jodid. Als das Methylderivat vom Schmp. 76° mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt wurde, war nach 2 Tagen die Umwandlung in das Jodmethylat nahezu vollständig, während man den entsprechenden Versuch mit dem Isomeren (62°) noch mehrere Tage länger gehen lassen mußte. In beiden Fällen entstand eine Verbindung, die, langsam erhitzt, bei 165° schmolz; Michaelis und Dorn: 167°. Beide Präparate lieferten mit

Kaliumsulfhydrat ein Thiopyrin vom Schmp. 176—177° (M. u. K.: 178°) und ein Isoantipyrin, dessen Pikrat bei 142°, und dessen Nitrosoderivat bei 209—210° schmolz. Die Identität der Jodmethylate ist damit bewiesen.

Um die Ausbeute bei der Darstellung des Jodmethylates aus dem Körper vom Schmp. 62° zu verbessern, erhitzte man ihn mit Jodmethyl auf etwa 140°. Hierbei entstand jedoch ein anderes Salz, das gelblich-weiße Krystalle bildete und bei 189—190° schmolz. Eine Bestimmung des ionogen gebundenen Jods der Substanz ergab, daß in ihr das 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-jod-pyrazolium-jodid vorlag. Bei der höheren Temperatur war also das Chlor des Kerns durch Jod ersetzt worden.

0,1522 g verbrauchten 3,6 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2J.J$:	Gefunden:
J 29,8	30,0 %.

Das gleiche beobachteten Michaelis und Pasternack[1]), als sie das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol mit überschüssigem Jodäthyl auf 150° erhitzten.

Bei der trockenen Destillation spaltete das Jodmethylat vom Schmp. 165° Jodmethyl ab und ging glatt in das bei 76° schmelzende Methyl-phenyl-chlor-pyrazol über.

Umlagerungsversuche. Man hielt die beiden isomeren Methylderivate längere Zeit im Sieden. Nach dem Erkalten zeigte das höher schmelzende Isomere den unveränderten Schmelzpunkt 76°, der des anderen Körpers war auf 46—48° gesunken, stieg aber beim Umkrystallisieren aus Ligroin wieder auf 61—62°. Phenyl-chlor-pyrazol oder das Isomere vom Schmp. 76° ließen sich in dem Produkt nicht nachweisen.

Längeres Erhitzen auf dem Wasserbade oder Stehenlassen im Sonnenlicht waren ohne Einfluß auf die Methylverbindungen. Bei der trockenen Destillation des Chlorhydrates vom 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol wurde unter Abspaltung von Salzsäure diese Base zurückgebildet.

3-Phenyl-4-methyl-5-chlor-pyrazol. 5 g des oben beschriebenen 3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) wurden mit 6,5 g Phosphoroxychlorid und 2 ccm Benzol 10 Stunden im Rohr

[1]) Ber. 32, 2408 (1899).

auf die Temperatur des siedenden Nitrobenzols erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man einen Körper, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließ, jedoch leicht harzig herauskam. Aus Ligroin vom Sdp. 60—70° fiel er als rein weißes Krystallpulver aus und schmolz konstant bei 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin. Von Natronlauge und ebenso von Salzsäure wird die Substanz nur schwer aufgenommen. Aus absolut ätherischer Lösung fällt trockener Chlorwasserstoff ein salzsaures Salz, das sehr zersetzlich ist und unscharf zwischen 140° und 150° schmilzt.

0,1308 g gaben 0,2972 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,0773 g „ 10,25 ccm N bei 21° und 748 mm.
0,1668 g verbrauchten 8,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_9N_2Cl$:		Gefunden:
C	62,3	62,0 %
H	4,7	4,9 „
N	14,6	14,8 „
Cl	18,4	18,6 „ .

2. Äthylderivate.

Äthylierung des Phenyl-chlor-pyrazols in neutraler Lösung. 3 g des Pyrazols und 2,6 g Jodäthyl erhitzte man 1 Tag im Rohr auf 100° und arbeitete in der üblichen Weise auf. Das Rohprodukt ging unter 16 mm Druck bei 158—160° über. Aus absolut ätherischer Lösung fällte trockenes Salzsäuregas ein Chlorhydrat aus, das sich bei 88—90° verflüssigte, jedoch wurde die Schmelze erst bei 92° klar. Im Filtrat war keine isomere Base nachzuweisen.

Die freie Base, das 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol, ist ein Öl und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol; in Wasser und Natronlauge ist sie unlöslich. $Sdp._{18}$: 160—161°. Beim Versetzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure fällt ein Bromhydrat aus.

0,2037 g gaben 23,9 ccm N bei 16° und 745 mm.
0,1176 g verbrauchten 5,65 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
N	13,6	13,3 %
Cl	17,2	17,0 „ .

Äthylierung in alkalischer Lösung. 5 g Phenyl-chlor-pyrazol (1 Molg.), 1,3 g Natrium (2 Atg.) und 8,7 g Jodäthyl (2 Molg.) in 30 ccm absolutem Alkohol erhitzte man auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion, arbeitete in der üblichen Weise auf und destillierte das ölige Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei es unter 14 mm Druck bei 153—155° überging. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung schied sich das Chlorhydrat vom Schmp. 88—90° in schönen Krystallen aus. Das daraus in Freiheit gesetzte 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol siedete unter 14 mm Druck bei 152—153°.

Der nach dem Verdunsten des Äthers aus dem Filtrat hinterbliebene Rückstand destillierte genau bei der gleichen Temperatur, bildete aber weder ein Chlor- noch ein Bromhydrat. Im übrigen gleicht die Verbindung, das 1-Äthyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol, vollkommen dem Isomeren.

0,1211 g gaben 14,5 ccm N bei 16° und 758 mm.
0,1672 g verbrauchten 8,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
N	13,6	13,9 %
Cl	17,2	17,4 „ .

Versuche zur Darstellung von Jodmethylaten. Als man die beiden Äthylderivate mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl 4 Tage im Rohr auf 100° erhitzte, blieb das 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol unverändert, während aus dem Isomeren in sehr geringer Menge ein Körper entstanden war, dessen Zersetzungspunkt bei 194—195° lag. Auf eine Untersuchung mußte verzichtet werden.

3. Benzylderivate.

Benzylierung des Phenyl-chlor-pyrazols in neutraler Lösung. Bei Wasserbadtemperatur wirkte Benzylchlorid auf das Pyrazol nicht ein. Man erhitzte daher 2 g des Pyrazols und 2,1 g Benzylchlorid (1 ½ Molg.) am Steigrohr auf 140°, wo starke Salzsäureentwicklung eintrat, und dann im Laufe einer Stunde weiter bis auf 170°. Das Reaktionsgemisch goß man in Wasser, vertrieb das unverbrauchte Benzylchlorid mit Wasserdampf und ließ erkalten. Das rasch erstarrende Produkt schmolz unscharf bei 52—56° und änderte

beim Umkrystallisieren aus Petroläther seinen Schmelzpunkt nur wenig. Da auch andere Lösungsmittel nichts nützten, behandelte man die Substanz in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff. Es fiel ein Chlorhydrat vom Schmp. 107—108° aus, das ebenso empfindlich gegen Feuchtigkeit war wie die analogen Salze. Die aus ihm gewonnene Base wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert und schmolz nunmehr scharf bei 53—54°.

Aus dem ätherischen Filtrat konnte man Spuren einer Verbindung vom Schmp. 63—64° isolieren; Gemische von etwa gleichen Teilen beider Substanzen schmolzen bei etwa 37—38°. Aus den angeführten Daten geht hervor, daß unter diesen Versuchsbedingungen fast ausschließlich der niedriger schmelzende Körper entsteht.

Diese Verbindung, das 1-Benzyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol krystallisiert in feinen Nädelchen und ist in allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich; nur von Petroläther wird es etwas schwerer aufgenommen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Alkylderivaten ist es in Laugen unlöslich.

0,1024 g gaben 9,45 ccm N bei 15° und 754 mm.
0,1282 g verbrauchten 4,85 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
N	10,4	10,7 %
Cl	13,2	13,4 %.

Benzylierung in alkalischer Lösung. 3 g Phenyl-chlor-pyrazol, 0,4 g Natrium und 2,2 g Benzylchlorid in 20 ccm Alkohol kochte man auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion, blies das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf ab, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte mit Natronlauge durch und dunstete ein. Der Rückstand begann bei 34—36° zu sintern und war bei 57—58° klar geschmolzen. Unter 22 mm Druck ging das Produkt bei 234° bis 238° über. Die Behandlung mit Chlorwasserstoff lieferte leicht das bei 53—54° schmelzende Benzylderivat; aus der vom salzsauren Salz abfiltrierten Mutterlauge gewann man diesmal in reichlicherer Menge das Isomere vom Schmp. 67° bis 68°.

Das 1-Benzyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol besitzt die

gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere, krystallisiert aber in perlmutterglänzenden Blättchen.

0,1021 g gaben 9,6 ccm N bei 18° und 747 mm.
0,1293 g verbrauchten 4,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
N	10,4	10,6 %
Cl	13,2	13,2 „ .

III. Acylderivate des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols.

1. Acetylderivate.

5 g Phenyl-chlor-pyrazol und 2,5 g Acetylchlorid wurden 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Man spülte den Rohrinhalt mit Äther heraus, verdampfte und erhielt als Rückstand ein Produkt, das unscharf bei 50—53° schmolz. Beim Verreiben mit niedrigsiedendem Petroläther blieb unverändertes Ausgangsmaterial ungelöst; den Verdunstungsrückstand des Filtrates krystallisierte man oftmals aus Petroläther vom Sdp. 30—40° um. So erhielt man schließlich einerseits feine, lange Nadeln, andererseits rhombische Plättchen, die durch Auslesen getrennt werden konnten und für sich noch so oft umkrystallisiert wurden, bis sich ihre Schmelzpunkte nicht mehr veränderten.

Als man das Silbersalz des Pyrazols in ätherischer Aufschlämmung mit Acetylchlorid unter Kühlung behandelte, blieb nach dem Eindunsten des ätherischen Filtrates gleichfalls ein Gemisch der beiden isomeren Acetylderivate zurück, das zwischen 50° und 56° schmolz und in gleicher Weise in seine Bestandteile zerlegt werden konnte.

Schließlich ließ man noch die berechnete Menge Acetylchlorid unter guter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß zu dem Natriumsalz des Phenyl-chlor-pyrazols in Toluol tropfen. Nachdem das Toluol unter vermindertem Druck verdampft war, hinterblieb wiederum ein Gemisch der Isomeren, das zwischen 46° und 55° schmolz und in der üblichen Weise zerlegt wurde. Schätzungsweise war von dem niedriger schmelzenden Acetylderivat ungefähr doppelt so viel entstanden als von dem anderen.

Zu demselben Ergebnis führte eine Acetylierung in eiskaltem Pyridin.

Der in Rhomben krystallisierende Körper, der im reinen Zustand bei 69—70° schmilzt, ist als das 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol zu betrachten. Es ist, wie das Isomere, in allen gebräuchlichen Mitteln, außer Wasser, leicht löslich und wird, wie jenes, durch verdünnte Alkalien und Säuren leicht zum Phenyl-chlor-pyrazol verseift.

0,1180 g verbrauchten 5,4 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_9ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	16,1	16,2 %.

Die feinen Nadeln stellen vermutlich das isomere 1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol dar, dessen Schmelzpunkt bei 75—76° liegt.

0,1324 g verbrauchten 6,05 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_9ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	16,1	16,2 %.

Um die Beständigkeit der isomeren Acetylverbindungen zu prüfen, wurden Proben von ihnen je 1 Stunde mit Benzol, Toluol und Xylol gekocht. Nach dem Eindampfen der Lösungen zeigten die Rückstände folgende Schmelzpunkte:

Nach	1	stündigem	Kochen	in Benzol:	68—69°	74—76°
„	1	„	„	„ Toluol:	68—69°	74—76°
„	1	„	„	„ Xylol:	56—64°	74—76°
„	5	„	„	„ „	42—48°	74—76°.

Die Analyse des Produktes mit dem erniedrigten Schmelzpunkt ergab, daß seine chemische Zusammensetzung sich nicht geändert hatte.

0,1197 g verbrauchten 5,5 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_9ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	16,1	16,3 %.

Beim Umkrystallisieren dieses Präparates aus Petroläther konnte man deutlich feine Nadeln neben derberen rhombischen Krystallen unterscheiden, doch erlaubten die geringen Mengen keine Trennung und Identifizierung.

2. Benzoylderivate.

N-Benzoyl-3(5)-phenyl-5(3)-chlor-pyrazol. Äquimolekulare Mengen von Benzoylchlorid und dem Pyrazol wurden 1 Tag auf 100° erhitzt. Man verrieb das Reaktions-

gemisch mit Petroläther, wobei etwas Ausgangsmaterial oder dessen Chlorhydrat ungelöst blieb, dunstete das Filtrat ein und krystallisierte den Rückstand aus Methylalkohol um. Der Körper schmilzt bei 89—90° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, aus dem er durch Wasser ausgespritzt werden kann. Ein Isomeres konnte bei diesem Versuch nicht nachgewiesen werden.

0,1160 g verbrauchten 4,15 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{11}ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	12,5	12,7 %.

Als der Versuch bei 180° wiederholt wurde, erhielt man wieder nur das gleiche Benzoylderivat.

Das Silbersalz des Pyrazols setzte sich in der Kälte mit Benzoylchlorid schlecht um. Als man auf dem Wasserbade erwärmte, entstand wiederum in guter Ausbeute der Körper vom Schmp. 89—90°.

Isomere o-Nitrobenzoyl-derivate des Phenyl-chlor-pyrazols. 3 g Phenyl-chlor-pyrazol und 3,12 g o-Nitrobenzoylchlorid erhitzte man zusammen auf 130° und steigerte im Lauf von 4 Stunden die Temperatur allmählich auf 170°, bis die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hatte. Das Reaktionsprodukt, das bei 147° zu sintern begann und bei 176° klar geschmolzen war, ließ sich durch Alkohol unschwer in zwei Substanzen zerlegen. Der in Alkohol leicht lösliche Teil wurde zunächst aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle und dann aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Benzol umkrystallisiert; er schmolz konstant bei 111—113°. Der Körper, der in Chloroform sehr leicht, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist, kann mit Vorbehalt als das 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-chlor-pyrazol betrachtet werden.

0,1188 g gaben 13,3 ccm N bei 11° und 746 mm.
0,1281 g verbrauchten 3,95 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$:		Gefunden:
N	12,8	13,0 %
Cl	10,8	10,9 „ .

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Anteil wurde aus Aceton umkrystallisiert. Diese Verbindung, in der vermutlich das 1-[o-Nitrobenzoyl]-5-phenyl-3-chlor-pyrazol vor-

liegt, bildet kleine Nädelchen, schmilzt bei 188—189° und ist in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin schwer löslich.

0,1661 g gaben 18,9 ccm N bei 12° und 742 mm.
0,1279 g verbrauchten 3,95 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl$:		Gefunden:
N	12,8	13,1 %
Cl	10,8	11,0 „ .

Leitete man Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung der Benzoylderivate, so war keine Veränderung zu beobachten, und beim Eindunsten erhielt man die Ausgangssubstanzen zurück. Ebenso veränderte sich das hochschmelzende Isomere nicht, als man es $^1/_4$ Stunde auf 200° erhitzte.

Erwähnt sei noch, daß Mischungen von etwa gleichen Teilen der Isomeren schon bei etwa 105—107° schmelzen.

Als man o-Nitrobenzoylchlorid auf eine ätherische Aufschlämmung des Silbersalzes vom Phenyl-chlor-pyrazol einwirken ließ, erhielt man nur die Verbindung vom Schmp. 111° bis 113°.

Dagegen entstanden wieder beide Isomere nebeneinander, als man das Natriumsalz in Toluol mit o-Nitrobenzoylchlorid zur Umsetzung brachte, und zwar etwa 2 Teile Körper (111° bis 113°) auf 1 Teil Körper (188—189°).

Um die Beständigkeit der beiden Verbindungen zu prüfen, erhitzte man sie beide im Schwefelsäurebad $^1/_4$ Stunde auf 200°. Die Schmelzpunkte beider Proben blieben dabei völlig unverändert.

IV. Acylderivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

1. Acetylderivat.

Aus der freien Base. a) Methyl-chlor-pyrazol und Acetylchlorid wurden in einem Gemisch von Benzol und Äther 1 Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Bei der Rektifikation ging unter gewöhnlichem Druck bei 200° ein farbloses Öl über, das in einer Kältemischung erstarrte. Aus Petroläther vom Sdp. 30° bis 40° ließ sich der Körper umkrystallisieren und schmolz dann bei 20—21°. Michaelis und Rojahn[1]) fanden den

[1]) Ber. 50, 752 (1917).

Schmelzpunkt eines nicht umkrystallisierten Präparates ihres N-Acetyl-methyl-chlor-pyrazols bei 15°.

Als man in eine absolut ätherische Lösung der Acetylverbindung Chlorwasserstoff einleitete, fiel nach einiger Zeit ein weißes Salz aus, das bei 135—137° schmolz und beim Verreiben mit Wasser das 3-Methyl-5-chlor-pyrazol lieferte. Das Acetylderivat war also verseift worden.

b) 5 g Methyl-chlor-pyrazol erhitzte man mit 10,2 g Acetylchlorid unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Nach $1^1/_2$ Stunde hörte die Salzsäureentwicklung auf. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging bei 135—136° ein Öl über; bei der Rektifikation lag der Siedepunkt dagegen bei 198—200°. Alle Versuche, das niedrig siedende Öl wieder zu erhalten, schlugen fehl (s. allgem. Teil).

Aus dem Natriumsalz. Zu einer aus 5 g Methyl-chlor-pyrazol bereiteten ätherischen Lösung des Natriumsalzes gab man unter guter Kühlung 3,4 g Acetylchlorid. Die Umsetzung war kurz und stürmisch. Man dunstete das Filtrat vom Kochsalz ein und destillierte den Rückstand, der sofort bei 198° bis 200° überging.

Aus dem Silbersalz. Man schlämmte das Salz in Äther auf und fügte unter guter Kühlung Acetylchlorid zu. Auch hier fand eine heftige Umsetzung statt, deren Ergebnis die Acetylverbindung vom Sdp. 198—200° war.

In Pyridin. Man löste 5 g des Pyrazols in 20 g Pyridin und ließ unter Eiskühlung 3,4 g Acetylchlorid zutropfen. Nach 2 stündigem Stehen versetzte man mit eiskalter 5 prozent. Schwefelsäure, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete, verdampfte und rektifizierte. Das Produkt ging, wie gewöhnlich, bei 198—200° über.

2. Benzoylderivate.

N-Benzoyl-derivat des 3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazols. Der Körper wurde zuerst nach der von Michaelis und Rojahn (a. a. O.) gegebenen Vorschrift dargestellt, indem man eine ätherische Lösung des Natriumsalzes vom Pyrazol mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmte. Das Reaktionsprodukt ging, wie angegeben, bei 300—305° — genauer 300—302° — über, erstarrte aber dann, während

jene Forscher die Substanz nur als Öl erhielten. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 36—37°.

In ähnlicher Weise gewannen wir denselben Körper aus dem Silbersalz.

Drittens wurde ein Gemisch von Methyl-chlor-pyrazol (3 g) und Benzoylchlorid (3,5 g) erst auf 140° und dann auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war wiederum die Verbindung vom Sdp. 300—305°.

N-[m-Nitrobenzoyl]-derivat. Aus 5 g Methyl-chlor-pyrazol bereitete man das Natriumsalz und erwärmte dessen ätherische Lösung mit 8 g m-Nitrobenzoylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbad. Darauf dampfte man ein, laugte den Rückstand mit Wasser aus und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 125—125,5°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, Alkohol und Benzol.

0,1245 g gaben 17,0 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_3Cl$:		Gefunden:
N	15,8	15,8 %.

N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. Ein Gemisch von 3 g Methyl-chlor-pyrazol und 4 g o-Nitrobenzoylchlorid wurde auf 130—160° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Rohprodukt schmolz bei 132—136°; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle lag der Schmelzpunkt der schönen, weißen Krystalle bei 139—140°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der meta-Verbindung.

0,1114 g verbrauchten 4,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	13,4	13,4 %.

3 g Methyl-chlor-pyrazol verwandelte man in das Natriumsalz und gab zu dessen absolut ätherischer Lösung unter Kühlung 4,8 g o-Nitrobenzoylchlorid, das mit Äther verdünnt war. Man verdunstete den Äther, zog den Rückstand mit Wasser aus und trocknete das Produkt. Es schmolz bei 137—139°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 139—140°. Ein Isomeres wurde nicht gefunden.

V. Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen.

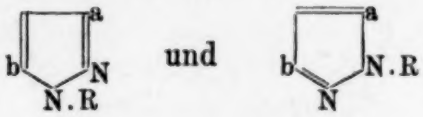
Von

K. v. Auwers und **W. Daniel.**

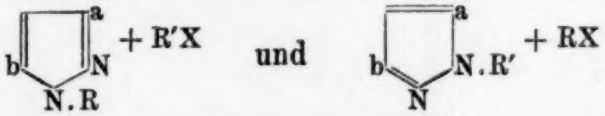
(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

I. Alkylderivate.

In der ersten von diesen drei Mitteilungen wurde gezeigt, daß durch Anlagerung ein und desselben Halogenalkyls R'X an isomere Pyrazole vom Schema

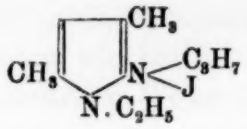


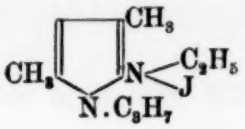
voneinander verschiedene quartäre Salze entstehen, daß dagegen die Anlagerungsprodukte

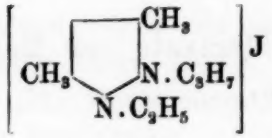


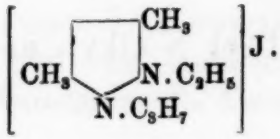
identisch seien, und in dieser Tatsache ein Beweis dafür liege, daß in diesen Pyrazoliumsalzen das Halogenatom ionogen an den gesamten Komplex gebunden sei.

Aus dieser Auffassung folgt weiter, daß bei der schrittweisen doppelten Alkylierung eines symmetrisch gebauten Pyrazols an beiden Stickstoffatomen durch verschiedene Halogenalkyle die Reihenfolge der Einführung der einzelnen Radikale keinen Einfluß auf die Natur der Endprodukte haben darf. Beispielsweise sollen das Jodpropylat des 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazols und das Jodäthylat des 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazols nicht verschieden im Sinne der Formeln A und B sein, sondern die identischen Verbindungen C und C' darstellen:

A. 

B. 

C. 

C'. 

Um dies experimentell zu prüfen, stellte man die eben genannten Substanzen nach bekannten Methoden dar. Das 1-Äthyl- und das 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol sind farblose Öle, die bei 172—173° bzw. 189—191° sieden. Wie nach den früheren Erfahrungen bestimmt zu erwarten war, entstehen neben ihnen keine Isomeren. Die Anlagerung von Jodpropyl bzw. Jodäthyl an die Basen führte in jedem Falle zu einem quartären Salz vom Schmp. 107—108°. Gemische der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate schmolzen bei der gleichen Temperatur, doch ist dies, wie in der ersten dieser drei Abhandlungen dargelegt wurde, kein Beweis für die Identität der Produkte. Wichtiger ist in dieser Hinsicht, daß beide ein Perjodid vom Schmp. 70—71° liefern und auch die Präparate dieser Verbindung in Mischung keine Schmelzpunktserniedrigung aufweisen. Ebenso verhalten sich die Salze bei der Spaltung gleich, so daß an ihrer Identität kein Zweifel besteht.

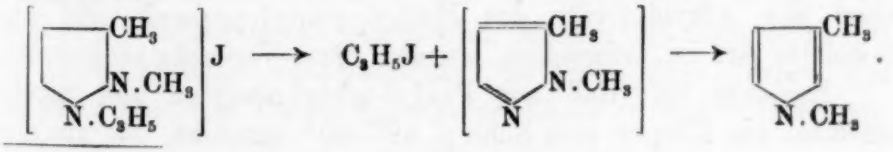
Da nach den bisher vorliegenden Beobachtungen Äthyl und Propyl sich in ihrer Haftfestigkeit nicht bedeutend voneinander unterscheiden, und die beiden Stickstoffatome im 3,5-Dimethyl-pyrazol gleichwertig sind, war vorauszusehen, daß bei der Zersetzung des Salzes Äthyl- und Propyl-jodid nebeneinander austreten würden. In der Tat konnte mit Hilfe der Pikrate nachgewiesen werden, daß bei der Spaltung ein Gemisch von 1-Äthyl- und 1-Propyl-dimethyl-pyrazol entstand, in dem letzteres allem Anschein nach überwog. Dies läßt auf eine festere Bindung von Propyl schließen, was mit anderen Beobachtungen übereinstimmt.

Ursprünglich war beabsichtigt worden, eine Reihe ähnlicher gemischter quartärer Salze darzustellen, um aus dem Mengenverhältnis ihrer Spaltbasen Aufschluß über die relative

Haftfestigkeit der Alkyle zu gewinnen. Leider ließ sich jedoch die Trennung dieser Basen über ihre Pikrate nicht mit der nötigen Schärfe durchführen, da die Löslichkeitsunterschiede dieser Salze im allgemeinen weit geringer sind, als die der entsprechenden Indazolderivate, die zum Vorbild gedient hatten. Da somit auf sicher vergleichbare Werte nicht gerechnet werden konnte, und überdies in der Inflationszeit das Arbeiten mit größeren Mengen von Jodalkylen — die Bromalkyle waren weniger brauchbar — ausgeschlossen war, wurde auf die Durchführung jener Versuche verzichtet.

In Ergänzung früherer Untersuchungen wurden darauf einige Versuche über die Spaltung von Pyrazoliumsalzen mit locker haftenden Substituenten angestellt. Es ist seinerzeit[1]) berichtet worden, daß beim Erhitzen des 1-Benzyl-2,3-dimethyl-pyrazolium-jodids das durch seinen geringen Affinitätsverbrauch ausgezeichnete Benzyl als Jodid austritt, das neben ihm zu erwartende 1,5-Dimethyl-pyrazol jedoch sich sofort in das isomere 1,3-Derivat umlagert, so daß nur dieses als Spaltbase bei der Reaktion auftritt. Es wurde nun untersucht, wie sich das in seiner Valenzbeanspruchung dem Benzyl ähnliche Allyl verhält.

Zu diesem Zweck stellte man das 1-Allyl-3-methyl-pyrazol dar, das gleichfalls ein farbloses Öl ist und bei 174° bis 175° siedet. Das beim Erhitzen mit Jodmethyl entstehende quartäre Salz konnte nicht in festem Zustande erhalten werden und wurde daher als Rohprodukt der Spaltung unterworfen. Es war denkbar, daß die Spaltung nach zwei Richtungen verlaufen und zu einem Gemisch von 1-Allyl-3-methyl-pyrazol und 1,3-Dimethyl-pyrazol führen würde, jedoch konnte nur das letztere nachgewiesen werden. Der Unterschied in der Haftfestigkeit von Allyl und Methyl ist also so groß, daß ausschließlich Allyl abgespaltet wird, worauf wiederum molekulare Umlagerung des 1,5-Dimethylderivates stattfindet:



[1]) Auwers u. Broche, Ber. 55, 3887 (1922).

Um die Haftfestigkeit der beiden Radikale Allyl und Benzyl noch auf andere Weise zu vergleichen, lagerte man an das bekannte 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol Allyljodid an und spaltete das so gewonnene 1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid, das bei 153—154° schmilzt, durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Mit Hilfe der Pikrate ließ sich nachweisen, daß das entstandene Basengemisch der Hauptsache nach aus 3-Methyl-pyrazol bestand, daneben war in geringerer Menge 1-Allyl-3-methyl-pyrazol vorhanden. Der größte Teil der Moleküle des quartären Salzes hatte demnach beide Radikale verloren, von denen das eine vermutlich in Form eines Kohlenwasserstoffs ausgetreten war; nur in einem kleinen Teil der Moleküle war Allyl von dem einen Stickstoff zum anderen gewandert. Einen bestimmten Schluß betreffs der Haftfestigkeit der beiden Radikale möchten wir aus diesem vereinzelten Versuch nicht ziehen.

Pyrazole mit zwei verschiedenen Alkylen in 3- und 5-Stellung sind bis jetzt noch nicht auf ihre Fähigkeit zur Bildung isomerer N-Alkylderivate untersucht worden. Um das Verhalten dieser Substanzen und ihrer quartären Salze kennen zu lernen, haben wir einige Verbindungen darzustellen versucht, hatten aber dabei bis jetzt wenig Erfolg. Erwähnt sei nur das 3(5)-Methyl-5(3)-[n-pentyl]-pyrazol, das wir aus dem n-Pentyl-acetyl-acetylen, $C_5H_{11}.C{:}C.CO.CH_3$, und Hydrazinhydrat gewannen. Die Darstellung dieser Base, eines bei 260—265° siedenden Öles, bot keine Schwierigkeiten. Dagegen gelang es nicht, ein festes Derivat, das zur Abscheidung der Base aus Gemischen und zu ihrer Identifizierung geeignet gewesen wäre, zu erhalten, denn weder ein Pikrat, noch ein Perchlorat, noch ein brauchbares Chlorhydrat konnten hergestellt werden. Ähnliches stellten wir bei dem, gleichfalls öligen, bei 238—240° siedenden 1,3-Dimethyl-5-pentyl-pyrazol fest, das aus dem oben genannten Keton und Methylhydrazin entstand. Da somit keine Aussicht bestand, die Isomerieverhältnisse der Alkylderivate des Methyl-pentyl-pyrazols auf die gewohnte Art zu erforschen, wurden diese Versuche eingestellt.

Bemerkt sei, daß aus Pentyl-acetyl-acetylen und Semicarbazid ein Körper vom Schmp. 89—90° entsteht, der als ein Semicarbazon jenes Ketons, nicht als ein durch Ringschluß

gebildetes Pyrazol-carbonamid, aufzufassen ist. Denn die Verbindung liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Öl, das den charakteristischen Geruch jenes Ketons besitzt und mit p-Nitrophenylhydrazin wie jenes ein öliges Nitrophenylhydrazon bildet. Aus einem Carbonamid hätte dagegen das Methyl-pentyl-pyrazol entstehen müssen.

Mouteu und Delange[1]) sind geneigt, die Verbindungen, die sie aus Amyl-, Hexyl- und Phenyl-propiolaldehyd mit Semicarbazid erhielten, als Carbonamide der entsprechenden Pyrazole anzusehen. Ob dies für die ersten beiden Substanzen zutrifft, läßt sich aus den Angaben jener Forscher nicht mit Sicherheit entnehmen und bleibt bis auf weiteres fraglich; daß aus dem Phenyl-propiolaldehyd und Semicarbazid kein Pyrazolderivat, sondern ein Gemisch isomerer Semicarbazone entsteht, soll demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

II. Acylderivate.

Läßt man N-Carbonsäureester des Indazols unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck sieden, so spalten sie Kohlendioxyd ab und gehen entweder in die entsprechenden Alkylindazole über oder zerfallen in Indazol und den betreffenden Alkohol oder ein Phenol. Um zu prüfen, ob sich die N-Carbonsäureester von Pyrazolen ebenso verhalten, untersuchte man den Äthyl- und den i-Amyl-ester der 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure. Beide Verbindungen sind leicht erhältliche, farblose Öle, die weder feste Pikrate noch Perchlorate geben und, wie die Indazol-N-carbonsäureester, durch Alkali selbst in der Kälte zur carboxylfreien Base verseift werden.

Beide Ester verlieren bei längerem Sieden unter Atmosphärendruck Kohlendioxyd, und zwar der Äthylester leichter als der Amylester. Aus dem Äthylester entsteht ein Gemisch von 3-Methylpyrazol und dessen 1-Äthylderivat, aus dem Amylester nur die erste Base. Danach scheint im allgemeinen die Bildung von N-Alkylderivaten bei diesem Zerfall in der Pyrazolreihe weniger leicht einzutreten als bei den Indazolen. Da ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Spaltung und der Natur des Esterradikals in der Indazolreihe

[1]) Bl. [3] 31, 1338 (1904).

bisher nicht festgestellt werden konnte, und bei den Pyrazolen die Verhältnisse ähnlich zu liegen scheinen, wurde von einer weiteren Ausdehnung dieser Versuche abgesehen.

Daß bei der Darstellung der besprochenen Pyrazol-carbonsäureester keine Anzeichen für das Auftreten von Isomeren beobachtet wurden, ist nicht überraschend, da die entsprechenden Abkömmlinge des Indazols bisher gleichfalls nur in je einer Form gefaßt werden konnten. Dagegen war es denkbar, daß andere Acylderivate von Pyrazolen, ähnlich wie die Acyl-indazole, in struktur- oder stereo-isomeren Modifikationen bestehen könnten.

Versuche zur Gewinnung derartiger Isomerer wurden zunächst mit dem Acetylderivat des 3(5)-Methyl-pyrazols angestellt. Man bereitete zuerst die „stabile" Form dadurch, daß man das Pyrazol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhitzte. Man erhielt dabei regelmäßig eine Substanz, die anfangs ölig war, beim Abkühlen aber erstarrte und konstant bei 30—31° schmolz. Um ein „labiles" Isomeres zu gewinnen, ließ man unter starker Kühlung Acetylchlorid entweder auf eine ätherische Lösung der freien Base oder auf das Silbersalz oder auf eine Lösung der Base in Pyridin einwirken. Trotz mehrfacher Wiederholung aller dieser Versuche wurde niemals eine andere Substanz erhalten als die Acetylverbindung vom Schmp. 30—31°, die sich in allen Fällen glatt bildete.

Da sich unter den labilen Acyl-indazolen die o-Nitrobenzoylderivate als besonders widerstandsfähig erwiesen hatten, wurde die Umsetzung vom Methyl-pyrazol mit o-Nitrobenzoylchlorid untersucht. Wieder stellte man zunächst in der Wärme ein „stabiles" Vergleichspräparat dar, das bei 119—121° schmolz, und suchte dann nach den angegebenen Methoden bei tiefer Temperatur zu einem „labilen" Isomeren gelangen, jedoch mit ebensowenig Erfolg.

Es hat demnach den Anschein, daß von den theoretisch denkbaren 1,3- und 1,5-Acyl-methyl-pyrazolen nur die eine Art existenzfähig ist, so wie es für die entsprechenden Dialkylpyrazole bereits mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen ist. Es blieb nun noch die Frage zu lösen, ob auch bei den Acylverbindungen die 1,3-Formen die begünstigten sind.

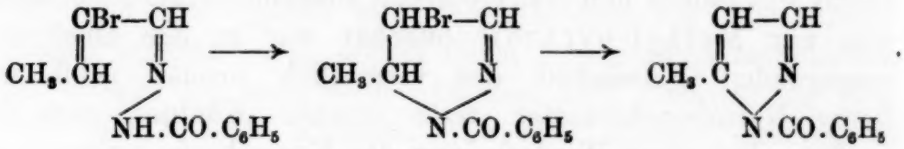
Man gedachte den Konstitutionsbeweis für diese Substanzen in ähnlicher Weise zu führen, wie seinerzeit für die alkylierten Pyrazole, indem man Acylderivate des Hydrazins mit passenden Ausgangsmaterialien kondensierte. Einige Vorversuche verliefen günstig, denn es konnte festgestellt werden, daß sich der Hydrazin-carbonsäure-äthylester mit Ketonen verschiedener Art leicht umsetzt und beispielsweise mit Acetyl-aceton denselben, bei 37—38° schmelzenden 3,5-Dimethyl-1-carbonsäure-äthylester liefert, der auch aus Dimethyl-pyrazol und Chlorameisensäureäthylester entsteht. Wider Erwarten gelang es aber nicht, das Oxymethylen-aceton und dessen Derivate ebenso glatt mit dem Hydrazin-carbonsäureester zu kondensieren. Als man das Natriumsalz des Oxymethylen-acetons in wäßriger Lösung mit dem Chlorhydrat des Esters und Natriumacetat zusammenbrachte, erhielt man nur Methyl-pyrazol; offenbar war in der alkalisch reagierenden Flüssigkeit der vermutlich primär gebildete Methyl-N-carbonsäureester trotz starker Kühlung verseift worden. Bei einer Wiederholung des Versuchs in essigsaurer Lösung trat weitgehende Verharzung ein, und aus dem Reaktionsgemisch ließ sich wiederum nur Methyl-pyrazol isolieren. Besonders bemühte man sich, den Benzoesäureester des Oxymethylen-acetons mit dem Hydrazin-carbonsäureester zu kondensieren, denn bei normalem Verlauf der Umsetzung sollte hierbei aus dem primären Reaktionsprodukt ein Pyrazol von bestimmter Struktur, der 3-Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylester-(1) entstehen.

$$CH_3.C(:N).NH.CO_2C_2H_5 \rightarrow CH_3.C(:N)-N.CO_2C_2H_5 + C_6H_5.CO_2H.$$

Leider gelang es nicht, das Zwischenprodukt zu isolieren, denn trotz aller Vorsichtsmaßregeln wurde unter Abspaltung von Benzoesäure sofort das Pyrazolderivat gebildet. Die Struktur dieser Verbindung ist daher durch diesen Versuch nur wahrscheinlich gemacht worden, aber nicht scharf bewiesen, zumal die Ausbeute nicht befriedigend war und auch mit der Möglichkeit einer Verschiebung der Carboxäthylgruppe gerechnet werden mußte.

Keinen besseren Erfolg hatten wir mit Versuchen, ein

N-Benzoyl-methyl-pyrazol von bestimmter Konstitution synthetisch aufzubauen. Die erste Schwierigkeit bestand darin, daß Benzoyl-hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen im Gegensatz zu den entsprechenden Alkyl- und Aryl-hydrazonen keine Neigung zum Ringschluß zeigen. Während z. B. das Methyl-hydrazon des Crotonaldehyds und das Phenylhydrazon des Zimtaldehyds leicht in die betreffenden Pyrazoline übergeführt werden können, blieben die Benzoyl-hydrazone der beiden Aldehyde bei allen Umlagerungsversuchen (s. exper. Teil) unverändert, soweit nicht etwa der Benzoylrest abgespaltet wurde oder gänzliche Verseifung eintrat. Es gelang daher z. B. auch nicht, das Benzoyl-hydrazon des α-Brom-crotonaldehyds nach bekannten Vorbildern in das 1-Benzoyl-5-methyl-pyrazol zu verwandeln.

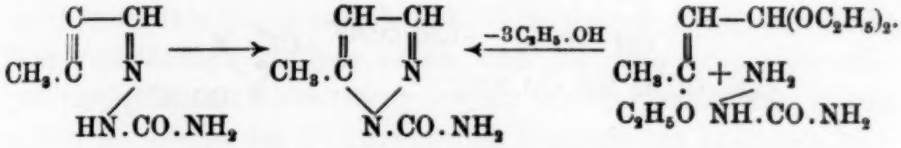


Man erhielt zwar ein bromhaltiges Zwischenprodukt, aber bei der Behandlung mit Natriumacetat und darauf folgender Destillation im Vakuum verharzte der größte Teil des Reaktionsgemisches.

Erwähnt sei noch, daß bei der Kondensation von Benzoylhydrazin mit dem Benzoesäureester des Oxymethylenacetons ein sehr veränderliches Produkt entstand, das nicht rein erhalten werden konnte, weil auch bei vorsichtigem Umkrystallisieren regelmäßig freie Benzoesäure auftrat. Bei den Versuchen, diese Substanz in ein Pyrazolderivat zu verwandeln, erhielt man zwar stets ein N-Benzoyl-methyl-pyrazol, das identisch war mit dem Produkt der direkten Benzoylierung des 3(5)-Methylpyrazols, daneben bildete sich aber regelmäßig ein Körper vom Schmp. 205—207°, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Da somit auch in diesem Fall der Reaktionsverlauf nicht klar zu übersehen war, ließ sich kein Schluß auf die Struktur des erhaltenen Benzoyl-methyl-pyrazols ziehen.

Ein brauchbares Ergebnis wurde schließlich bei den N-Carbonamiden des Methyl-pyrazols erzielt.

Ein Carbonamid dieses Pyrazols ist bereits bekannt. Viguier[1]) erhielt diese, bei 127—128° schmelzende Verbindung erstens durch Umlagerung des Semicarbazons vom Tetrolaldehyd und zweitens durch Kondensation des Diäthylacetals vom β-Äthoxy-crotonaldehyd. Nach beiden Darstellungsweisen sollte die Substanz das 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid sein:



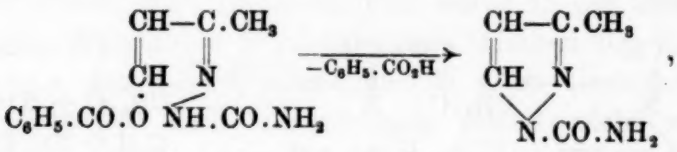
Es galt nunmehr, das isomere 1,3-Derivat darzustellen. Die Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf das Natriumsalz des Oxymethylen-acetons ist bereits von Wallach[2]) untersucht worden. Er erhielt ein Disemicarbazon vom Schmp. 232°, das er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das 3(5)-Methyl-pyrazol verwandelte. Wiederholungen dieses Versuchs, bei denen wir teils in wäßriger, teils in alkoholischer, teils in eisessigsaurer Lösung arbeiteten, lieferten stets den gleichen Körper (Schmp.: 233°); weder eine isomere Verbindung, noch ein Monoderivat wurde beobachtet. Ließ man das Disemicarbazon in Eisessig bei Zimmertemperatur stehen, so veränderte es sich auch im Laufe von Tagen nicht; fügte man aber 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so schied sich nach einiger Zeit schwefelsaures Semicarbazid ab, und aus dem Filtrat gewann man ein Methyl-pyrazol-carbon-amid, das bei 126—128° schmolz, also vermutlich mit dem Viguierschen Körper identisch war. Darnach schien das 1,5-Derivat die begünstigte Form darzustellen.

Um die Bildung des 1,3-Isomeren zu erzwingen, kondensierte man nunmehr den Benzoesäureester des Oxymethylen-acetons mit Semicarbazid. Aus der alkoholischen Lösung fiel nach einiger Zeit eine Substanz aus, die leicht auf den konstanten Schmp. 178—179° gebracht werden konnte, und sich als das gewünschte primäre Reaktionsprodukt, d. h. das Semicarbazon des Esters erwies. Daneben waren etwas

[1]) A. ch. [8] 28, 494, 506 (1913).
[2]) Ann. Chem. 329, 131 (1903).

Disemicarbazon und eine geringe Menge des Carbonamids vom Schmp. 127—128° entstanden. Glatt bildete sich dieses Carbonamid, als man jenes Semicarbazon mit Alkohol und ein paar Tropfen Schwefelsäure schüttelte.

Da aus dem Semicarbazon normalerweise das 1,3-Carbonamid des Methyl-pyrazols entstehen sollte:



so mußten entweder die isomeren Carbonamide zufällig den gleichen Schmelzpunkt besitzen, oder es mußte, falls die Produkte identisch waren, bei einer der besprochenen Reaktionen eine Verschiebung der $CO.NH_2$-Gruppe stattgefunden haben.

Um den Viguierschen Körper aus eigener Anschauung kennen zu lernen, versuchten wir zunächst, ihn aus einem Acetal des Tetrolaldehyds über das Semicarbazon zu gewinnen, wobei wir die Viguierschen Versuchsbedingungen genau einhielten; nur wandten wir an Stelle des Diäthyl-acetals das Dimethyl-derivat an, da uns von dieser Substanz dank der Gefälligkeit von Herrn Claisen ein Präparat zur Verfügung stand. Bei mehrfachen Versuchen erhielten wir jedoch stets nur sehr geringe Mengen des Semicarbazons; auch als wir darauf das Dimethyl- durch das Diäthyl-acetal ersetzten, verliefen weitere Versuche ebenso unbefriedigend. Einen Grund für diesen Mißerfolg vermögen wir nicht anzugeben. Da die Menge des, noch dazu ziemlich unreinen, Semicarbazons zur weiteren Verarbeitung ungenügend war, wandten wir uns der zweiten Methode zur Darstellung der Viguierschen Verbindung zu, indem wir, wiederum uns streng an die gegebene Vorschrift haltend, auf das β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal Semicarbazid einwirken ließen. In diesem Fall verlief die Reaktion, wie in der Literatur beschrieben, jedoch schmolz das in reichlicher Menge entstandene Rohprodukt trotz seines guten Aussehens auffallend tief, nämlich bei 115—116°. Da sich das Carbonamid vom Schmp. 127—128° durch Ausspritzen seiner Lösung in Chloroform mit Petroläther gut reinigen läßt, wandten wir hier das gleiche Verfahren an. Dabei fiel sogleich

auf, daß sich das fragliche Produkt erheblich schwerer in Chloroform löste als das bekannte Carbonamid, auch schied sich die Substanz in stark glänzenden Schuppen ab, während das alte Carbonamid unter den gleichen Bedingungen regelmäßig feine, farblose Nädelchen bildete. Vor allem aber konnte der Schmelzpunkt des Präparates trotz mehrfachen Umfällens nicht über 116—118° erhöht werden, und ein Gemisch mit dem Carbonamid (127—128°) schmolz bei 98—100°. Eine vollständige Analyse ergab, daß der neue Körper dieselbe empirische Zusammensetzung besitzt wie der bekannte; es war mithin an Stelle des Viguierschen Körpers ein Isomeres entstanden. Ein Zufall lag nicht vor, denn fünf weitere Versuche lieferten gleichfalls in guter Ausbeute die neue Verbindung, ohne daß auch nur bei einem von ihnen eine Andeutung für die Anwesenheit des alten Isomeren zu beobachten gewesen wäre.

Da nach ihren Bildungsweisen der Körper (127—128°) das 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid, das Isomere (116—118°) aber das 1,5-Derivat sein muß, lag die Vermutung nahe, daß auch bei Viguiers Versuch ursprünglich die niedrig schmelzende Verbindung entstanden war, bei der Aufarbeitung und Reinigung aber eine Umlagerung erlitten hatte. Wir prüften daher die Stabilitätsverhältnisse der beiden Substanzen und stellten folgendes fest:

Als man etwas größere Mengen der Isomeren 5 Minuten im Schmelzfluß erhielt, schmolzen nach dem Erstarren beide unscharf zwischen 119° und 126°. Das niedriger schmelzende Isomere war also anscheinend zum großen Teil in das höher schmelzende verwandelt; ob das Sinken des Schmelzpunktes der anderen Form auf dem umgekehrten Vorgang oder auf einer geringen Zersetzung — etwa durch das Alkali des Glases — beruhte, blieb zweifelhaft. Ähnliches beobachtete man, als man den Körper (116—118°) einige Zeit in Alkohol kochte. Vollkommen eindeutig verliefen dagegen Umlagerungsversuche in aromatischen Kohlenwasserstoffen: Kochte man eine Lösung des niedrigschmelzenden Isomeren in Toluol oder Xylol, so war die Substanz schon nach 5 Minuten glatt in den Körper (127—128°) verwandelt; in siedendem Benzol war nach $^1/_4$ Stunde die Umlagerung noch unvollständig, bei längerem Kochen entstand jedoch gleichfalls reines Carbonamid (127°

bis 128°). Dieses selber blieb bei entsprechenden Versuchen vollkommen unverändert.

Bei seinem ersten Versuch dampfte Viguier die alkoholische Lösung des Rohproduktes auf dem Wasserbade ein und brachte dann den Rückstand durch längeres Kochen mit Benzin allmählich in Lösung; beide Operationen sind geeignet, eine Umlagerung herbeizuführen. Im zweiten Falle krystallisierte er das Rohprodukt aus Benzin oder Petroläther um; vermutlich waren die Siedepunkte dieser Mittel so hoch, daß beim Kochen, zumal wenn es längere Zeit oder wiederholt geschah, sich gleichfalls der labile Körper allmählich umlagerte, bis schließlich reines Carbonamid vom Schmp. 127° bis 128° vorlag.

Um zu beweisen, daß die Verschiedenheit der beiden Carbonamide auf echter „chemischer" Isomerie beruht, und gleichzeitig ihre Beständigkeit weiter zu prüfen, führte man sie in ihre 4-Bromderivate über. Aus der 1,3-Verbindung entstand eine Substanz vom Schmp. 145—147°, die, wie der Stammkörper, in feinen Nädelchen krystallisiert; das 1,5-Derivat lieferte dagegen eine bei 150—151° schmelzende Verbindung, die gleichfalls die Krystallform ihrer Muttersubstanz, schuppige Blättchen, bewahrte. Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte lag bei 138—142°.

Während in diesem Fall die Isomerie bei einer chemischen Umsetzung erhalten blieb, ging sie verloren, als man versuchte, von den beiden Carbonamiden über die entsprechenden Silbersalze des Methyl-pyrazols zu strukturisomeren o-Nitrobenzoylderivaten zu gelangen. Man behandelte zu diesem Zweck die Carbonamide unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung und schüttelte die entstandenen Silbersalze in ätherischer Aufschlämmung unter Eiskühlung mit o-Nitrobenzoylchlorid. In beiden Fällen erhielt man ausschließlich das oben erwähnte N-Nitrobenzoylmethyl-pyrazol vom Schmp. 119—121°. Ob aus beiden Carbonamiden ein und dasselbe Silbersalz entsteht, die Isomerie also verschwindet, weil an der empfindlichen Stelle des Moleküls eine Substitution stattfindet, oder ob aus isomeren Silbersalzen das gleiche Säurederivat hervorgeht, weil die eine seiner theoretisch möglichen Formen zu unbeständig ist, läßt sich

vorläufig nicht entscheiden, doch sollen weitere Versuche hierüber angestellt werden.

Daß das allein entstandene Nitrobenzoylderivat eine 1,3-Verbindung ist, kann nach dem, was über die Beständigkeit der beiden Carbonamide festgestellt wurde, kaum zweifelhaft sein. Überdies ließ sich in einem Sonderfall für diese Struktur der Acyl-methyl-pyrazole folgender Beweis erbringen: Man leitete in eine ätherische Lösung des Methyl-pyrazols Phosgen ein und behandelte das entstandene Methyl-pyrazol-carbonsäure-chlorid, das bei 115—117° schmilzt, in gleicher Weise weiter mit Ammoniak. Das Reaktionsprodukt war das stabile Carbonamid (127—128°), das man — beiläufig — auch zurückgewann, als man es in das Silbersalz des Methyl-pyrazols verwandelte und auf dieses Harnstoffchlorid einwirken ließ. Da die Überführung des Säurechlorids in das Amid aller Wahrscheinlichkeit nach ohne eine molekulare Umlagerung vor sich geht, beweist die Entstehung des stabilen Carbonamids, daß auch das Säurechlorid eine 1,3-Verbindung ist.

Man kann ohne Bedenken diesen Schluß verallgemeinern, und alle, bisher nur in einer Form erhaltenen Acylverbindungen des Methyl-pyrazols als 1,3-Derivate betrachten. Zu dieser Auffassung passen alle bisherigen Beobachtungen, insbesondere auch die Tatsache, daß der Ringschluß bei Acylhydrazonen von ungesättigten Aldehyden in der Regel unterbleibt, wenn dabei 1,5-Alkyl-acyl-derivate entstehen würden.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung. Einmal ist durch die Feststellung, daß die beständigen Formen der Acylverbindungen von 3(5)-Alkyl-pyrazolen 1,3-Derivate sind, erneut bewiesen, daß die Isomerieverhältnisse bei diesen Pyrazolen nicht in erster Linie durch den elektrochemischen Charakter der Substituenten bedingt sind, denn sonst müßten die 1,5-Verbindungen die begünstigten Gebilde sein. Ganz ohne Einfluß mag dieser Faktor allerdings nicht sein, denn während bisher die Darstellung eines 1,5-Dialkyl-pyrazols ohne sonstige Substituenten im Kern in keinem Fall gelungen ist, hat sich das 5-Methyl-1-carbonamid des Pyrazols als eine zwar wenig beständige, aber doch existenzfähige Verbindung erwiesen, obwohl ein Säurerest im allgemeinen leichter wandert als ein Alkyl.

Zweitens ist zum erstenmal mit Sicherheit nachgewiesen worden, daß ein N-Acylderivat eines Pyrazols durch Verschiebung des sauren Restes in eine strukturisomere Verbindung übergehen kann, und zwar mit bemerkenswerter Leichtigkeit. Die Frage, ob jede Isomerisierung eines Acylpyrazols oder eines verwandten Körpers auf einem derartigen Vorgang beruht, wurde bereits in der voranstehenden Arbeit berührt. Sie ist von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der bei den Acyl-indazolen beobachteten Isomerie, und es sollen daher diese Untersuchungen weitergeführt werden.

Experimenteller Teil.

I. Alkylderivate.

1. Derivate des 3,5-Dimethyl-pyrazols.

Das 3,5-Dimethyl-pyrazol stellte man anfangs nach Knorr und Rosengarten[1]) durch Kondensation von Acetylaceton mit Hydrazinhydrat dar. Da jedoch die Ausbeuten nicht befriedigten, wandte man später das Posnersche Verfahren[2]) an, indem man zunächst das Diketon durch Semicarbazid in das Carbonamid des Dimethyl-pyrazols überführte und dieses dann mit verdünnter Schwefelsäure zur freien Base verseifte. So erhielt man das reine Pyrazol vom Schmp. 107° leicht in Ausbeuten von 80% der Theorie und mehr.

1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol. a) 5 g Dimethyl-pyrazol wurden mit der 2fach molekularen Menge (11,4 g) Äthylbromid 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt.

b) 7,5 g Dimethyl-pyrazol, 12,8 g Äthylbromid (1 1/2 Molg.) und 2,7 g Natrium (1 1/2 Atg.) in 30 ccm absolutem Alkohol kochte man unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion, wozu ungefähr 8 Stunden erforderlich waren.

Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man in beiden Fällen ein Reaktionsgemisch, von dem ein Teil zwischen 170° und 175° überging, während ein anderer Teil im Kolben zurückblieb und erstarrte. Dieser Rückstand war unverändertes

---

[1]) Ann. Chem. 279, 237 (1894).

[2]) Ber. 34, 3980 (1901).

Ausgangsmaterial. Das übergegangene Äthylderivat verwandelte man in ätherischer Lösung in sein Pikrat — schwefelgelbe, flache Nädelchen —, das nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 128—129° schmolz, und setzte daraus die Base mit Ammoniak wieder in Freiheit. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen nur etwa 50 % der Theorie.

Das 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol ist ein farbloses Öl vom Sdp. 172—173°.

0,1008 g gaben 19,8 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_7H_{12}N_2$:	Gefunden:
N 22,6	22,4 %.

$d_4^{16,7} = 0{,}9342$. — $d_4^{20} = 0{,}931$. — $n_\alpha = 1{,}46808$, $n_{He} = 1{,}47139$, $n_\beta = 1{,}47950$, $n_\gamma = 1{,}48639$ bei 16,7°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4699$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}N^{II}{}^{N-N=C}\digamma$ (124,12)	37,56	37,82	0,86	1,40
Gef.	36,94	37,16	0,77	1,23
E M	−0,62	−0,66	−0,09	−0,17
E Σ	−0,50	−0,53	−10 %	−12 %

1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol. Ein Gemisch von von 5,4 g Dimethyl-pyrazol (1 Molg.) und 13,9 g Propylbromid (2 Molg.) wurde 10 Stunden auf 140° erhitzt. Nach der Aufarbeitung ging die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ziemlich scharf bei 189—191° über; zurück blieb ein wenig Ausgangsmaterial. Die Ausbeute betrug 5,41 g = 70 % der Theorie. Das Pikrat der Base schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 102—103° und stellte hellgelbe, glänzende Nadeln dar. Die aus dem Salz zurückgewonnene Base besaß den alten Siedepunkt 189—191°.

0,1172 g gaben 21,4 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für $C_8H_{14}N_2$:	Gefunden:
N 20,3	20,6 %.

$d_4^{15,7} = 0{,}9276$. — $d_4^{20} = 0{,}924$. — $n_\alpha = 1{,}47044$, $n_{He} = 1{,}47364$, $n_\beta = 1{,}48165$, $n_\gamma = 1{,}48862$ bei 15,7°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4717$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}N^{II}{}^{N-N=C}\digamma$ (138,13)	42,16	42,44	0,93	1,52
Gef.	41,58	41,82	0,85	1,37
E M	−0,58	−0,62	−0,08	−0,15
E Σ	−0,42	−0,45	−9 %	−10 %

1(2)-Äthyl-2(1)-propyl-3,5-dimethyl-pyrazoliumjodid. Äquimolekulare Mengen einerseits von 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol und Propyljodid, andererseits von 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol und Äthyljodid erhitzte man 9—10 Stdn. im Rohr auf 140°. In beiden Versuchen war ziemlich viel Perjodid entstanden; es dürfte sich daher empfehlen, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten. Man filtrierte vom Perjodid ab, dampfte das Filtrat zur Trockne und krystallisierte den Rückstand aus absolutem Alkohol und Äther um. In beiden Fällen erhielt man feine, farblose Nädelchen, die für sich und gemischt bei 106° schmolzen.

0,1059 g (nach I) verbrauchten 3,61 ccm n/10-$AgNO_3$.
0,3072 g (nach II) gaben 0,2456 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{19}N_2J$:		Gefunden:	
J	43,2	43,3	43,2 %.

Gab man zu alkoholischen Lösungen beider Präparate Jod im gleichen Mittel und ließ verdunsten, so hinterblieben dunkle, glänzende Nädelchen eines Perjodids, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator bei 70—71° schmolzen. Die Substanz ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

Zur Spaltung wurden die beiden Präparate des quartären Salzes unter einem Druck von 15–20 mm über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Nachdem sich das abgespaltete Jodalkyl verflüchtigt hatte, ging zwischen 70° und 80° ein Basengemisch über, das in die Pikrate verwandelt wurde. Die Rohprodukte schmolzen bei ungefähr 95°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol, in dem das Pikrat des Äthyl-dimethyl-pyrazols schwerer löslich ist als das des Propylderivates, ließen sich die Gemische einigermaßen zerlegen, jedoch war eine scharfe Trennung der Bestandteile nicht möglich. In beiden Fällen durfte aus den Löslichkeitsverhältnissen der Produkte geschlossen werden, daß sie überwiegend aus der propylierten Base bestanden.

2. Derivate des 3(5)-Methyl-pyrazols.

1-Allyl-3-methyl-pyrazol. Ein Gemisch von 10 g Methyl-pyrazol (1 Molg.), 18,3 g Allylbromid ($^5/_4$ Molg.) und 3 g Natrium (1,1 Atg.) in 30 g absolutem Alkohol wurde auf dem Wasserbade unter Quecksilberverschluß erwärmt. Es trat eine heftige Umsetzung ein und nach 1 Stunde reagierte die Flüssig-

keit neutral. Nach der üblichen Aufarbeitung gingen unter Atmosphärendruck bei 172—176° 9,3 g rohes Allyl-methyl-pyrazol über; dann folgte ein Nachlauf von unverändertem Ausgangsmaterial. Die Reinigung des Rohproduktes über das Pikrat erwies sich in diesem Falle als weniger empfehlenswert. Zwar konnte das Salz durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol vom Pikrat des Methyl-pyrazols getrennt werden, jedoch nur mit ziemlich großen Verlusten. Größer war der Löslichkeitsunterschied der beiden Salze gegen Wasser, indessen trat hierbei zum Teil hydrolytische Spaltung ein, wodurch die Reindarstellung des Pikrats der allylierten Base erschwert wurde. Es schmilzt bei 106—108° und bildet gelbe, flache, glänzende Nadeln.

Zweckmäßiger kocht man die Rohbase kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, nimmt in Äther auf und schüttelt die Lösung mehrmals mit eiskalter verdünnter Salzsäure durch: das als tertiäre Base unverändert gebliebene Allyl-methyl-pyrazol geht in die Säure hinein, während das Acetylderivat des Methyl-pyrazols im Äther zurückbleibt. Aus dem Salz gewinnt man dann durch Alkali die konstant siedende reine Base.

Das 1-Allyl-3-methyl-pyrazol ist ein farbloses Öl vom Sdp. 174—175°.

0,1372 g gaben 27,8 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2$:		Gefunden:
N	22,9	23,0 %.

1-Allyl-2,3-dimethyl-pyrazolium-jodid. 3 g Allyl-methyl-pyrazol und 3,5 g Jodmethyl erhitzte man 8 Stunden im Rohr auf 100°. Das entstandene Jodmethylat stellte eine braune, schmierige Masse dar, die sich nicht in den krystallisierten Zustand überführen ließ. Man nahm daher das Ganze in wenig Wasser auf, entfärbte mit einigen Tropfen Natronlauge, dunstete das Wasser unter vermindertem Druck ab und destillierte den Rückstand unter gewöhnlichem Druck. Konstant bei 146—147° ging ein Öl über, dessen Pikrat nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 171—172° schmolz und gemischt mit reinem 1,3-Dimethyl-pyrazol-pikrat vom Schmp. 172,5° keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. In der Mutterlauge fand sich nur etwas Pikrinsäure; weder das Pikrat vom 1-Allyl-3-methyl-pyrazol, noch das eines isomeren

Dimethyl-pyrazols konnten nachgewiesen werden. Somit war bei der Spaltung lediglich 1,3-Dimethyl-pyrazol entstanden.

1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid. Äquimolekulare Mengen 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol[1]) und Allyljodid wurden 7 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine braungefärbte krystallinische Masse, wurde erst in gewöhnlichem Alkohol aufgenommen und schließlich zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmp. 153—154°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

0,2420 g gaben 0,1656 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_2J$:		Gefunden:
N	37,3	37,0 %.

Als das Salz durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt wurde, ging ein Öl über, das ein Rohpikrat vom Schmp. 90—92° lieferte. Durch Verreiben mit Benzol bei 8° konnte das Produkt in einen löslichen und einen unlöslichen Teil zerlegt werden. Das Ungelöste schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol bei 143° und erwies sich auch durch den Mischschmelzpunkt als das Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols. Das ursprüngliche Filtrat dunstete man ein, zog den Rückstand erneut mit kaltem Benzol aus und wiederholte dieses Verfahren so oft, bis schließlich reines Pikrat vom 1-Allyl-3-methyl-pyrazol vorlag. Genau konnte das Mengenverhältnis der beiden Spaltbasen nicht festgestellt werden, jedoch überwog die Menge des Methyl-pyrazols bei weitem.

3. 3-Methyl-5-amyl-pyrazol.

n-Pentyl-acetyl-acetylen. Dieses Keton, das als Ausgangsmaterial diente, ist zuerst von Moureu und Delange[2]) aus dem Natriumsalz des Heptins und Acetylchlorid in einer Ausbeute von etwa 30% der Theorie gewonnen worden. Wir verwendeten die bei 102—106° siedende Fraktion eines technischen Heptins und Acetylbromid statt des Chlorids. Die anfangs sehr unbefriedigenden Ausbeuten besserten sich, als das Natriumsalz durch das Kaliumsalz ersetzt wurde. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, jede Erwärmung zu vermeiden. Man ließ daher nach dem Zugeben der berechneten Menge Acetylbromid

[1]) Ber. 55, 3901 (1922). [2]) Compt. rend. 131, 170 (1900).

zur absolut ätherischen Aufschlämmung des Kaliumsalzes 4 Stdn. in einer Kältemischung, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und schüttelte schließlich, statt zu erhitzen, 2 Stunden auf der Maschine. Trotzdem ließen sich die Ausbeuten nicht über etwa 20% der Theorie erhöhen. Moureu und Delange fanden $Sdp._{18} = 91—95°$; wir beobachteten in befriedigender Übereinstimmung damit $Sdp._{12} = 84—85°$.

$d_4^{12,8} = 0{,}8789$. — $d_4^{20} = 0{,}873$. — $n_\alpha = 1{,}44896$, $n_{He} = 1{,}45210$, $n_\beta = 1{,}45970$, $n_\gamma = 1{,}46609$ bei 12,8°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4489$. [1])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O''$	(138,11)	41,53	41,77	0,74	1,16
Gef.		42,14	42,40	0,87	1,39
E M		+0,61	+0,63	+0,13	+0,23
E Σ		+0,44	+0,46	+18%	+20%

Aus dem Keton und essigsaurem Semicarbazid bildete sich in alkoholisch-wäßriger Lösung über Nacht eine Substanz, die durch Lösen in lauwarmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser auf den konstanten Schmelzpunkt 89—90° gebracht wurde. Kleine, farblose Schuppen; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Daß der Körper als das normale Semicarbazon des Ketons aufzufassen ist, wurde bereits im allgemeinen Teil dargelegt.

0,1525 g gaben 0,3413 g CO_2 und 0,1224 g H_2O.
0,0839 g „ 15,8 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}ON_3$:		Gefunden:
C	61,5	61,1%
H	8,8	9,0 „
N	21,5	21,6 „ .

3-Methyl-5-amyl-pyrazol. 4 g Pentyl-acetyl-acetylen gab man in ätherischer, etwas Alkohol enthaltender Lösung mit 1,2 g Hydrazinhydrat in einer Kältemischung zusammen, worauf nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaktion eintrat. Nach dem Verjagen des Alkohols und Äthers ging unter gewöhnlichem Druck bei 260—265° eine ölige Base über; bei der Rektifikation siedete sie unter 11 mm Druck bei 152°.

0,0999 g gaben 15,7 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_{16}N_2$:		Gefunden:
N	18,4	18,2% .

[1]) Bestimmungen von Frl. W. Ernst.

II. Acylderivate.

1. N-Carbonsäureester des 3-Methyl- und 3,5-Dimethyl-pyrazols.

3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäureäthylester. 3 g Methyl-pyrazol (1 Molg.) und 13,2 g Chlorameisensäure-äthylester (2 Molg.) erhitzte man zusammen 3 Stunden im Kochsalzbad unter Rückfluß, übersättigte nach dem Erkalten mit überschüssiger Soda, nahm in Äther auf, schüttelte die Lösung mehrfach mit Wasser durch, trocknete und rektifizierte. Unter 12 mm Druck ging der Ester bei 102—104° als wasserhelles Öl über. Ausbeute: etwa 90% der Theorie.

0,1540 g gaben 0,3075 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
0,1083 g „ 17,35 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	54,5	54,5 %
H	6,5	6,7 „
N	18,2	18,4 „ .

Als man zu einer alkoholischen Lösung des Esters, die sich in einer Kältemischung befand, eiskalte Natriumäthylatlösung gab, schied sich sofort Natriumcarbonat ab. Entsprechend verlief ein Versuch, bei dem man wäßrige Kalilauge zu der stark gekühlten alkoholischen Lösung des Esters gab. Im Filtrat wurde bei beiden Versuchen Methyl-pyrazol in Form seines bei 143° schmelzenden Pikrates nachgewiesen. Mit Wasserdampf läßt sich jedoch der Ester unzersetzt übertreiben.

Zur Abspaltung von Kohlendioxyd erhitzte man den Ester zuerst 2 Stunden unter einem Druck von 23 mm auf 140°, jedoch ging er bei der sich anschließenden Vakuumdestillation unverändert über. Nunmehr wurde er unter gewöhnlichem Druck 5 Stunden im Ölbade auf 200° erhitzt, wobei der Siedepunkt allmählich von 187° auf 150° herabging. Als die Entwickelung von Kohlendioxyd beendet war, rektifizierte man das Produkt im Vakuum. Die erste Fraktion, die unter 18 mm Druck zwischen 70° und 80° überging, wurde durch ihr Pikrat als 1-Äthyl-3-methyl-pyrazol identifiziert; die zweite, von 102—104°, wurde auf gleiche Weise als 3-Methyl-pyrazol erkannt.

Um Jodmethyl an den Ester anzulagern, erhitzte man ein äquimolekulares Gemisch der Komponenten 9 Stunden im Rohr

auf 100°. Beim Öffnen des Rohres machte sich Überdruck bemerkbar, was auf eine Abspaltung von Kohlendioxyd hindeutete. Man spülte mit Wasser heraus, schüttelte mit Äther durch und verdunstete den Auszug. Das zurückbleibende Öl ging unter gewöhnlichem Druck bei 210—220° über und erwies sich bei näherer Untersuchung als unveränderter Ester. Die wäßrige Lösung hinterließ beim Eindampfen ein festes Produkt, das aus absolutem Alkohol in feinen, farblosen Nädelchen krystallisierte und je nach der Art des Erhitzens zwischen 252° und 256° schmolz. Dieser Schmelzpunkt und eine Jodbestimmung bewiesen, daß das bekannte 1,2,3-Trimethylpyrazolium-jodid[1]) vorlag.

0,1754 g gaben 0,1730 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{11}N_2J$:	Gefunden:
J 53,3	53,3 %.

Über den Verlauf dieser Verdrängungsreaktion läßt sich nichts sagen, da kein Zwischenprodukt gefaßt wurde.

3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-isoamylester. 5,15 g Methyl-pyrazol und 18,9 g Chlorameisensäure-amylester wurden $3^1/_4$ Stunde im Sieden erhalten. Der entstandene Ester, ein farbloses Öl, ging unter 12 mm bei 135—137° über. Ausbeute: 90% der Theorie.

0,1278 g gaben 16,0 ccm N bei 12° und 742 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 14,3	14,4 %.

Verseifungsversuche verliefen wie beim Äthylester.

Als man den Ester unter Atmosphärendruck im Ölbade auf 270° erhitzte, sank der Siedepunkt allmählich von 246° auf 215°, und nach 2 Stunden war die Entwickelung von Kohlendioxyd nur noch ganz schwach. Bei der Rektifikation des Reaktionsproduktes ging unter 17 mm Druck die erste Fraktion der Hauptsache nach bei 109—112°, die zweite im wesentlichen bei 140—143° über; im Kolben blieb ziemlich viel Harz zurück. Die erste Fraktion wurde an ihrem Pikrat als Methylpyrazol erkannt, die zweite bestand aus unverändertem Ester.

3,5-Dimethyl-pyrazol-1-carbonsäure-äthylester. Wurde durch 5stündiges Erhitzen von 1 Molg. 3,5-Dimethylpyrazol und 2 Molg. Chlorameisensäure-äthylester im Kochsalz-

[1]) Vgl. Ann. Chem. 279, 230 (1894); Ber. 55, 3882 (1922).

bade erhalten. Man filtrierte vom ausgeschiedenen salzsauren Dimethyl-pyrazol ab, schüttelte das mit Äther verdünnte Filtrat mehrfach mit verdünnter Salzsäure durch und rektifizierte zum Schluß. Der Ester ging unter 11 mm Druck konstant bei 106—107° über und erstarrte zum Teil bereits im Abflußrohr; der Rest wurde beim Abkühlen fest. Die Ausbeute war gut. Das erstarrte Produkt schmolz bei 35—36°; aus Petroläther schied sich die Substanz in farblosen Krystallen vom Schmp. 36—38° ab.

0,1095 g gaben 16,5 ccm N bei 18° und 743 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	16,7	16,9 %.

Um den Körper aus Acetyl-aceton und Hydrazincarbonsäure-äthylester zu gewinnen, gab man zu einer wäßrigen Lösung von 4,62 g salzsaurem Hydrazincarbonsäureester und 4,48 g Natriumacetat 3,29 g Acetyl-aceton in Eisessig und ließ das Gemisch 2 Tage stehen. Als man darauf vorsichtig mit Soda alkalisch machte, schied sich ein fester Körper ab, den man mit eiskaltem Wasser wusch und nach dem Trocknen aus Petroläther vom Sdp. 30—35° umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt 37—38° und der Mischschmelzpunkt erwiesen seine Identität mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat.

0,1376 g gaben 20,1 ccm N bei 16,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	16,7	16,7 %.

In Äther und kaltem Wasser ist der Ester leicht löslich, in warmem Wasser etwas schwerer.

In gleicher Weise wurde als Vorversuch Acetophenon mit dem Hydrazin-carbonsäureester kondensiert. Beim Vermischen der Lösungen fand gelinde Erwärmung statt und beim Erkalten schied sich bereits das Hydrazon in langen, farblosen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 120—120,5°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

0,1450 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	13,6	13,7 %.

Das für die erwähnten Versuche erforderliche Chlorhydrat des Hydrazin-carbonsäureäthylesters wurde

nach der Vorschrift von Stollé und Benrath[1]) dargestellt, nur ließ man den Chlorameisensäureester langsam in die kräftig turbinierte ätherische Lösung des Hydrazinhydrates eintropfen, da anderenfalls reichliche Mengen des symmetrischen Dicarbonsäureesters entstanden. Ganz ließ sich seine Bildung nicht vermeiden; man saugte daher vor dem Einleiten von Chlorwasserstoff ab. Nahm man je 5 g Hydrazinhydrat in Arbeit, so betrugen die Ausbeuten 50% der Theorie und mehr; bei Anwendung größerer Mengen sanken sie.[2])

2. Acetyl- und Benzoyl-derivate.

1-Acetyl-3-methyl-pyrazol. a) 5 g Methyl-pyrazol wurden mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid $^1/_4$ Stunde gekocht, wobei sich das Gemisch braunrot färbte. Man versetzte unter starker Kühlung mit überschüssiger Natronlauge, um noch vorhandenes Anhydrid zu zerstören, übersättigte dann mit Salzsäure, nahm in Äther auf und rektifizierte. Unter 10 mm Druck ging die Acetylverbindung bei 70—71° über und erstarrte zum großen Teil sofort, der Rest beim Abkühlen, worauf man die Substanz noch einmal aus Petroläther umkrystallisierte.

b) Bequemer und schneller erhält man die Verbindung, wenn man Acetylchlorid mit der 2 fach molekularen Menge Methyl-pyrazol unter Rückfluß kocht, vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert und weiter wie oben verfährt.

Weiße Prismen vom Schmp. 29—30°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Wasser und Ligroin.

0,1190 g gaben 23,4 ccm N bei 13° und 743 mm.

Berechnet für $C_6H_8ON_2$:		Gefunden:
N	22,6	22,6%.

1-Benzoyl-3-methyl-pyrazol. Zu einer stark gekühlten Lösung von 2 g Methyl-pyrazol und 1,93 g Pyridin in trockenem Äther ließ man langsam unter Umschütteln 3,47 g Benzoylchlorid tropfen, saugte vom ausgeschiedenen salzsauren Pyridin ab und arbeitete in der üblichen Weise auf. Das

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 276 (1904).

[2]) Auf das bequemere und ausgiebigere Verfahren von Diels [Ber. 47, 2183 (1914)] wurden wir erst später aufmerksam.

Benzoyl-derivat ging unter 14 mm Druck bei 155—157° als leichtbewegliche Flüssigkeit über, die von verdünnten Mineralsäuren nicht aufgenommen wird.

0,1129 g gaben 15,0 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2$:		Gefunden:
N	15,0	15,0 %.

Aus ätherischer Lösung fiel ein krystallinisches, hygroskopisches Perchlorat, das nach dem Waschen mit Chloroform und Äther bei 161—162° schmolz. Ein Pikrat war nicht zu erhalten.

Über die vergeblichen Versuche zum Aufbau des 1-Benzoyl-3-methyl-pyrazols aus dem Benzoesäureester des Oxymethylen-acetons und Benzoyl-hydrazin und die dabei erhaltenen Substanzen finden sich Angaben in der Dissertation des einen von uns.[1])

Bei den Vorversuchen wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Benzoylhydrazon des Crotonaldehyds. 5 g Crotonaldehyd gab man mit der äquimolekularen Menge (9,7 g) Benzoylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammen. Auf Zusatz von Wasser fiel das Kondensationsprodukt in guter Ausbeute aus, worauf man es aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Farblose Kryställchen vom Schmp. 158—159°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Äther.

0,1391 g gaben 18,4 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
N	14,9	14,8 %.

Bei längerem Stehen in Eisessig und beim Kochen mit Alkohol blieb der Körper unverändert; beim Erhitzen mit Alkali wurde der Säurerest abgespaltet.

Benzoyl-hydrazon des α-Brom-crotonaldehyds. Aus der alkoholischen Lösung von 4 g α-Brom-crotonaldehyd und 3,6 g Benzoylhydrazin fiel auf Zusatz von Wasser eine zähe, hellgelbe Schmiere aus, die beim Erkalten krystallin erstarrte. Aus Essigester schied sich der Körper in farblosen Nädelchen ab, die bei 151° schmolzen. An der Luft begann er sich binnen weniger Minuten zu zersetzen und färbte sich dabei gelb bis braun.

[1]) Marburg 1925.

0,3007 g gaben 0,2118 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2Br$:		Gefunden:
Br	29,9	30,0 %.

Um die Substanz in Benzoyl-methyl-pyrazol zu verwandeln, ließ man das frisch dargestellte Produkt in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat einige Tage stehen, arbeitete dann auf und destillierte im Vakuum. Hierbei trat jedoch so starke Verharzung und Zersetzung ein, daß man den Versuch abbrach.

Benzoylhydrazon des Zimtaldehyds. Scheidet sich sofort beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen der Komponenten in reichlicher Menge aus. Weiße Nädelchen aus Alkohol. Schmp.: 192—194°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

0,1026 g gaben 10,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	11,2	11,3 %.

Zur Umlagerung in ein Pyrazolderivat wurde die Substanz längere Zeit in Eisessig gekocht, in alkoholischer Lösung mit etwas Alkali stehen gelassen, im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck destilliert; jedoch blieb bei all diesen Versuchen, die zum Teil mehrfach angestellt wurden, die Verbindung unverändert.

1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-pyrazol. Äquimolekulare Mengen des Pyrazols und des Säurechlorids[1]) kochte man in ätherischer Lösung und krystallisierte das Rohprodukt aus Methyl- oder Äthylalkohol um. Flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 120°. Schwer löslich in Äther.

[1]) In der Literatur findet man widersprechende Angaben über das Verhalten des o-Nitrobenzoylchlorids bei der Destillation [vgl. Ber. 12, 351, 1943 (1879); Ann. Chem. 367, 128 (1909)]. Nach unseren Erfahrungen kann man die Substanz auch in größeren Mengen gefahrlos im Vakuum destillieren, wenn man sie durch Erhitzen von o-Nitrobenzoesäure mit der 5 fachen Menge Thionylchlorid bereitet und durch 4—5-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unter Durchsaugen eines Luftstromes für vollständige Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids sorgt. Ein solches Präparat ging beispielsweise unter 12 mm Druck bei 148—151° über und erstarrte beim Stehen zu langen, hellgelben Nadeln. Die Ausbeute betrug 85 % der Theorie. Nach 9 Monaten besaß das Präparat, das in einer Flasche mit Glasstopfen aufbewahrt worden war, noch den richtigen Schmp. 24—25°. Geringe Beimengungen von Thionylchlorid bewirken dagegen baldige Braunfärbung und Zersetzung.

0,1130 g gaben 18,1 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_3N_3$:		Gefunden:
N	18,2	18,1 %.

3. Carbonamide des Methyl-pyrazols.

Semicarbazon des Oxymethylen-aceton-benzoates. Zu einer alkoholischen Lösung von 2,5 g des genannten Benzoesäureesters gab man eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,47 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,79 g Natriumacetat allmählich unter Kühlung hinzu. Nach 4 Stunden hatten sich 0,7 g einer farblosen Substanz abgeschieden, die bei 176° schmolz. Man saugte ab, verdampfte aus dem Filtrat bei 50° unter vermindertem Druck den größten Teil des Alkohols und versetzte mit Wasser. Es schieden sich weitere 2,5 g der gleichen Verbindung ab, so daß die Ausbeute so gut wie quantitativ war. Zur Reinigung löste man das Rohprodukt bei 50° in Alkohol und spritzte mit Wasser aus. Nach 2 maligem Ausspritzen lag der Schmelzpunkt konstant bei 178° bis 179°. Farblose Nadeln; ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in Benzol, schwer in Wasser, Aceton und Ligroin.

0,0788 g gaben 11,9 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,0	17,1 %.

3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid. Man schlämmte 3 g des Semicarbazons in 30 ccm Alkohol auf, fügte 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und schüttelte 4 Stunden auf der Maschine. Nach dieser Zeit war fast alles in Lösung gegangen; der geringe Rückstand (0,1 g) schmolz nach dem Verreiben mit Soda und Wasser bei 232—233° und erwies sich auch durch den Mischschmelzpunkt als das Disemicarbazon des Oxymethylenacetons. Aus dem alkoholischen Filtrat saugte man im Exsiccator die Hauptmenge des Lösungsmittels ab, verrieb den Rückstand mit Soda und Wasser und erhielt so in guter Ausbeute ein Rohprodukt vom Schmp. 125°, das sich in Chloroform sehr leicht, in Methyl- und Äthylalkohol leicht und in Petroläther vom Sdp. 30—35° mäßig löste. Aus Chloroform fiel der Körper auf Zusatz von Petroläther in feinen, farblosen Nädelchen aus, die bei 127—128° schmolzen. Es lag also das bekannte Carbonamid vor.

Den gleichen Körper erhielt man durch Einwirkung von Ammoniak auf das 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-chlorid. Zur Darstellung dieses Chlorids leitete man, unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit, in eine stark gekühlte Lösung von 5 g Methyl-pyrazol in ungefähr 50 ccm Äther einen langsamen Strom von Phosgen ein. Als das anfangs ausgeschiedene salzsaure Methyl-pyrazol nach etwa $^1/_2$ Stunde bis auf einen kleinen Rest wieder verschwunden war, filtrierte man und saugte den Äther im Exsiccator ab. Das Chlorid schied sich dabei in farblosen, kleinen Kryställchen aus und konnte aus Benzol oder Aceton umkrystallisiert werden. Ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Im geschlossenen Röhrchen schmilzt die Substanz bei 117—119°.

0,1772 g gaben 0,1784 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_5ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	24,5	24,9 %.

5 g des Chlorids löste man in trockenem Äther, leitete Ammoniak ein, laugte den abgesaugten Niederschlag mit kaltem Wasser aus und fällte den Rückstand aus Chloroform durch Petroläther. Die Substanz schmolz für sich und gemischt mit dem ersten Präparat bei 127—128°, war also 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid.

Zu einer alkoholischen Lösung des Carbonamids gab man in der Kälte die äquivalente Menge ammoniakalischer Silberlösung. Nach einiger Zeit fiel in Flocken ein Silbersalz aus; weitere Mengen erhielt man aus dem Filtrat nach längerem Stehen. Man wusch mit Alkohol und trocknete im Exsiccator. Eine Silberbestimmung zeigte, daß das Silbersalz des Methyl-pyrazols vorlag.

0,2481 g gaben 0,1889 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_5N_2Ag$:		Gefunden:
Ag	57,0	57,3 %.

Als man dieses Silbersalz in ätherischer Aufschlämmung mit Harnstoffchlorid schüttelte, entstand ein festes Produkt, das man absaugte, in Chloroform aufnahm und mit Petroläther ausspritzte. Die Substanz schmolz bei 125—126°, nach nochmaligem Umfällen war das zurückgebildete 1,3-Methyl-carbonamid rein.

Aus dem Silbersalz und Acetylchlorid erhielt man in gleicher Weise das oben beschriebene Acetyl-derivat vom Schmp. 29—30°; ebenso lieferte das Silbersalz mit o-Nitrobenzoylchlorid die Verbindung vom Schmp. 119—121°.

3-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid. In eine Lösung von 1 g Carbonamid (127—128°) in 10 ccm Chloroform, die sich in einer Kältemischung befand, ließ man 10 ccm einer Lösung von 6,4 g Brom in 50 ccm Chloroform tropfen. Gegen Schluß schieden sich bereits weiße Krystalle aus. Nach dem Absaugen des Chloroforms hinterblieb in guter Ausbeute das Bromderivat, das aus Methylalkohol in derben, flachen Prismen krystallisiert. Noch besser zum Umkrystallisieren eignet sich Benzol, aus dem sich der Körper in winzigen, glänzenden Kryställchen abscheidet. Die Substanz schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 146—147°. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

0,1854 g gaben 0,1712 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_5ON_2Br$:		Gefunden:
Br	39,2	39,3 %.

5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid. Das für die Synthese dieses Körpers erforderliche Tetrolaldehyd-diäthylacetal stellte man nach der Vorschrift von Claisen[1]) dar. Brachte man diese Substanz oder das entsprechende Dimethyl-acetal unter den von Viguier[2]) angegebenen Bedingungen mit Semicarbazid zusammen, so schieden sich zwar nach einiger Zeit vereinzelte feine, glänzende Nadeln aus, doch ihre Menge nahm nicht zu, und auch beim vorsichtigen Eindunsten der Flüssigkeit, die sich regelmäßig rot färbte, erhielt man nur wenig Krystallinisches. Man verwandelte daher das Diäthylacetal nach Viguier[3]) in das β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal, das man in einer Ausbeute von rund 70 % der Theorie gewann. Der Siedepunkt des Präparates lag unter 10 mm Druck bei 79—82°; Viguier gibt $Sdp._{15} = 82—86°$ an.

Erwärmt man das Acetal in wäßrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin auf dem Wasserbade, so

[1]) Ber. 44, 1164 (1911).
[2]) A. a. O., S. 494. [3]) A. a. O., S. 503.

scheidet sich bald das p-Nitro-phenylhydrazon des Tetrolaldehyds aus, das aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiert werden kann. Kleine, gelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 157—158°.

0,0969 g gaben 17,3 ccm N bei 12° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$:		Gefunden:
N	20,7	20,5 %.

Als Beispiel für die Darstellung des 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamids diene folgender Versuch: Zu einer Lösung von 3,7 g Semicarbazid-chlorhydrat in 40 ccm Wasser, die sich in einer Kältemischung befand, gab man 5,3 g Acetal und schüttelte heftig um. Die öligen Tröpfchen des Acetals verschwanden rasch, und nach kurzer Zeit fielen glänzende Schuppen im Gewicht von 1,1 g aus. Aus der Mutterlauge kam trotz längeren Stehens im Exsiccator nichts mehr heraus. Das Rohprodukt schmolz bei 115—116°; aus Chloroform, in dem es verhältnismäßig schwer löslich war, schied sich die Substanz auf Zusatz von Petroläther in stark glänzenden Blättchen ab, die konstant bei 116—118° schmolzen. Die Schmelzpunkte von Gemischen beider Carbonamide pflegten bei 98—100° zu liegen.

0,1043 g gaben 0,1840 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
0,1111 g „ 33,1 ccm N bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_5H_7ON_3$:		Gefunden:
C	48,0	48,1 %
H	5,6	5,8 „
N	33,6	33,8 „ .

5-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid. Wurde wie das Isomere dargestellt. Fällt aus einer Lösung in Chloroform beim Ausspritzen mit Petroläther in perlmutterglänzenden Schuppen aus. Schwerer löslich in Chloroform als das Isomere. Schmp. 150—151°.

0,1590 g gaben 0,1462 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_6ON_3Br$:		Gefunden:
Br	39,2	39,1 %.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.

Über die Oxydation der Harnsäureglykole.

Von

Karl Heinrich Slotta.

(Eingegangen am 2. Mai 1925.)

H. Biltz, der am 26. Mai dieses Jahres in voller Schaffenskraft seinen 60. Geburtstag feierte, hat in der Purinchemie, in der J. v. Liebig, A. v. Baeyer und E. Fischer die großen Linien gewiesen hatten, so viele wertvolle Zusammenhänge gezeigt, so mühsame, manchmal so wenig dankbare und doch so notwendige Arbeit getan, daß seine Untersuchungen für alle Weiterarbeit auf diesem Gebiete richtunggebend bleiben werden. Eine seiner wichtigsten Entdeckungen war die Feststellung, daß die „Oxy-7,9-dimethylharnsäure" Fischers[1]) eine Harnsäure ist, die in Stellung 4 und 5 Hydroxyle trägt. Er nannte diesen und entsprechende Körper daher Harnsäureglykole und synthetisierte verschiedene von ihnen aus den Alloxanen und den entsprechenden Harnstoffen.[2]) Seitdem er noch entdeckt hat, daß man das unsubstituierte Alloxan durch Chlorierung der Harnsäure spielend leicht gewinnen kann, sind das Harnsäureglykol selbst, die in Stellung 9 und die in 7 und 9 alkylierten bequem zugängliche Stoffe geworden.

Wie H. Biltz in einer neueren Arbeit[3]) zeigte, in der er die verwickelte Oxydation der Harnsäure zusammenfassend an Hand sehr sorgfältiger Experimentaluntersuchungen behandelt

---

[1]) E. Fischer, Ber. **17**, 1780 (1884).
[2]) H. Biltz, Ber. **43**, 1511 (1910).
[3]) H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] **106**, 108 ff. (1923).

hat, kommen die Harnsäureglykole als Zwischenprodukte bei der Oxydation der Harnsäure nicht in Frage. Die Oxydation der Harnsäure verläuft in schwach alkalischem oder neutralem Mittel, z. B. mit Perhydrol, so, daß über eine hypothetische Oxy-acetylendiureincarbonsäure hin Carbonyldiharnstoff und Cyanursäure gebildet wird.[1]) Zwar erhält man auch Oxydationsprodukte der Harnsäure, wenn man Harnsäureglykole oxydiert, aber erst unter wesentlich energischeren Bedingungen. Das beweist, daß der Weg der Harnsäureoxydation nicht über die Glykole gehen kann. Trotzdem aber ist die Oxydation der Harnsäureglykole eine reizvolle Aufgabe, weil die Reaktion geeignet ist, Einblicke in die Haltefestigkeit von substituiertem bzw. unsubstituiertem Stickstoff an Kohlenstoff zu gewähren.

Der Abbau der Harnsäureglykole (I) erfolgt anscheinend immer zuerst so, daß sie zwischen Stellung 3 und 4 zu Oxyhydantoyl-harnstoffen (II) aufspalten. Solch ein Stoff ist z. B. von H. Biltz und E. Topp[2]) isoliert und untersucht worden; sie erhielten aus 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol das 1,3-Diäthyl-oxy-hydantoyl-harnstoff. Dann hydrolysiert der Harnstoff aus Stellung 1, 2 und 3 (in Harnsäurezählung) ab, ein Vorgang, der durch Säuren oder Alkalien sehr beschleunigt wird. Als Beispiel dafür nenne ich nur die Spaltung von Harnsäureglykolen mit alkoholischen Säuren, wobei H. Biltz und M. Heyn[3]) in 60 prozent. Ausbeute Harnstoffnitrat gewannen. Die dabei entstehenden 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäuren (III) sind zwar so nie rein erhalten worden, aber man muß auf ihr Vorhandensein in den entsprechenden Lösungen schließen; denn aus ihnen sind durch Reduktion Hydantoine und durch Oxydation Parabansäuren (IV und VI) erhalten worden. Fast 30% der theoretischen Ausbeute an Hydantoin haben H. Biltz und M. Heyn[3]) beim Reduzieren solcher Lösungen mit Jodwasserstoffsäure erhalten. H. Biltz und H. Schauder[4]) haben die Lösungen, die sie aus der Hydrolyse von 9-Methyl- oder 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol mit Mineralsäuren erhalten haben,

---

[1]) H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] **106**, 139 (1923).
[2]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. **44**, 1512 (1911).
[3]) H. Biltz u. M. Heyn, Ber. **45**, 1681 (1912).
[4]) H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] **106**, 162/3 (1923).

mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht. Dabei wurden die 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäuren zu Methyl- bzw. Dimethylparabansäure oxydiert.[1]) Der Weg, den die Oxydation der Harnsäureglykole in mineralsaurer Lösung nimmt, ist also klar. Immer sind Parabansäuren die Endprodukte. Auch in essigsaurer Lösung erhielten H. Biltz und H. Schauder[2]) mit Kaliumpermanganat aus 4 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol als Endprodukt 0,2 g Dimethylparabansäure.

Wenn man aber versucht, die Harnsäureglykole in neutraler Lösung zu oxydieren, muß man damit rechnen, daß aus dem zuerst aus Stellung 1, 2 und 3 abhydrolysierenden Harnstoff Ammoniumcarbonat wird. Und diese Ammoniumcarbonatlösung ist infolge ihrer Basizität schon bei Zimmertemperatur imstande, die sicher auch hier zunächst entstandene Parabansäure aufzuspalten. Nun unterscheiden sich aber die Parabansäure nebst ihren Monoalkylderivaten von den Dialkylparabansäuren in ihrer Aufspaltbarkeit durch schwache Basen sehr scharf.

Schon A. Strecker[3]) fand, daß „die Parabansäure bei Gegenwart von Ammoniak Oxaluramid, bei Gegenwart von Alkalien oxalursaures Salz bildet". Auch N. Menschutkin[4]) spricht von dem „leichten Übergang der Parabansäure in Oxalursäure" und sagt, daß „die wäßrige Lösung des parabansauren Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Eindampfen in oxalursaures Ammoniak übergeführt wird". Also wäre es ohne weiteres verständlich, wenn in neutraler Lösung, z. B. aus 9-Methyl-harnsäureglykol, über die Monomethyl-parabansäure die Methyl-oxalursäure entstehen würde. Aber sogar in essigsaurer Lösung haben H. Biltz und H. Schauder „meistens, aber nicht jedesmal einige Zentigramme einer in Nädelchen krystallisierenden Säure" erhalten, als sie 9-Methyl-harnsäureglykol mit Kaliumpermanganat oxydierten. Nach dem Gesagten ist nicht zu zweifeln, daß sie sie mit Recht für Methyl-oxalursäure (VII) NH_2–CO–$N(CH_3)$–CO–COOH gehalten haben.

---

[1]) Vgl. auch E. Fischer, Ber. 17, 1782 (1884).
[2]) H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 143 (1923).
[3]) A. Strecker, Ann. Chem. 113, 55 (1860).
[4]) N. Menschutkin, Ann. Chem. 172, 75/6 (1874).

Ganz anders spalten die Dialkyl-parabansäuren in schwach alkalischer Lösung auf. R. Behrend und L. Fricke[1]) sagen z. B. darüber, daß „Alkalicarbonate die Dimethyl-parabansäure ganz außerordentlich leicht unter Bildung von symm. Dimethyloxamid und Kohlensäure spalten". Mit Bariumcarbonat ist nach R. Maly und F. Hinteregger[2]) diese Spaltung vollkommen, „die Krystallisation ist homogen bis auf den letzten Rest der Mutterlauge". Die durch die Oxydation aus den 7,9-Dialkyl-harnsäureglykolen (I) über die Dialkyl-oxy-hydantoylharnstoffe (II) und 1,3-Dialkyl-5-oxy-hydantoin-5-carbonsäuren (III) entstandenen 1,3-Dialkyl-parabansäuren (IV) werden demnach unter dem Einfluß der Ammoniumcarbonatlösung in symm. Dialkyl-oxamide (V) übergehen. Während also H. Biltz und E. Topp aus 1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid bei der Oxydation mit Chromat in schwefelsaurer Lösung Diäthyl-parabansäure erhalten hatten, mußten sie aus 1,3-Diäthyl-oxy-hydantoylamid bei der Oxydation mit ammoniakalischem Perhydrol symm. Diäthyloxamid erwarten und erhalten.[3])

Dieser Vorgang hat eine sehr schöne Parallele in der Oxydation des Trimethyl-allantoins, des sogenannten Kaffolins, mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, wobei E. Fischer[4]) in 22 prozent. Ausbeute (statt 58 %) Dimethyloxamid erhielt. Auch die Oxydationsversuche, die H. Biltz und H. Schauder[5]) mit 1,3-Dimethyl-harnsäure anstellten, muß man in diesem Zusammenhang betrachten. Nach ihrer wohlbegründeten Ansicht über den Verlauf dieser Oxydation mit Kaliumpermanganat in zuerst alkalischer, dann essigsaurer Lösung entsteht dabei eine dimethylierte Oxy-acetylendiurein-carbonsäure, die in das dimethylierte Oxy-acetylendiurein übergeht. Nun entsteht daraus, indem bei einem Teil der methylierte Ring abspaltet, Parabansäure und daraus dann Oxalursäure, und beim anderen Teile, wo der nicht methylierte Ring abspaltet, zunächst Cholestrophan; wie nach dem vorher Gesagten zu erwarten ist, wird daraus, wenigstens zum Teil, symm. Dimethyl-

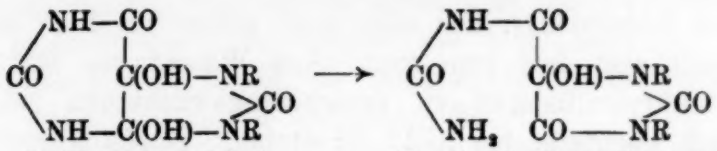
[1]) R. Behrend u. L. Fricke, Ann. Chem. **327**, 262 (1903).
[2]) R. Maly u. F. Hinteregger, Monatsh. **2**, 133 (1881).
[3]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. **44**, 1522 (1911).
[4]) E. Fischer, Ann. Chem. **215**, 296 (1882).
[5]) H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] **106**, 156 (1923).

oxamid. Aus 10 g 1,3-Dimethylharnsäure waren 1,3 g Oxalursäure, 0,4 g Cholestrophan und 0,3 g Dimethyloxamid entstanden. Also auch hier zeigt es sich, daß die Spaltung der in 1 und 3 alkylierten Parabansäuren ganz anders verläuft als die der unsubstituierten. Durch theoretische Erwägungen über Ladungs- und Koordinationsverhältnisse oder durch Ansichten über Hetero- und Homöopolarität der Bindungen können wir vorläufig noch nicht restlos Klarheit über diese Erscheinung erlangen.

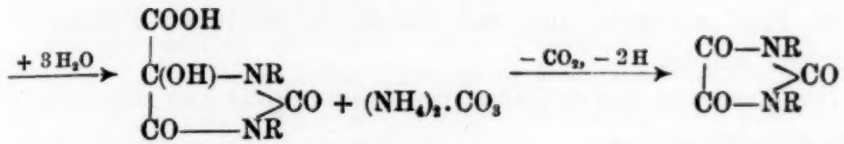
Aber zunächst mußten die wenigen Versuche, die noch dazu unter verschiedenen Bedingungen angestellt worden waren, unter einheitlichem Gesichtspunkte nachgeprüft werden. Ich habe das unsubstituierte, die in 9 alkylierten und die in 7 und 9 dialkylierten Harnsäureglykole mit Perhydrol, d. h. in möglichst neutralem Medium, ohne Erwärmung oxydiert. Zwar wird die Lösung aus den erwähnten Gründen dabei schwach ammoniakalisch, aber das Perhydrol gestattet doch sonst am besten, ohne Gegenwart von störenden Stoffen zu arbeiten. Nach einigen Vorversuchen, die die nötigen Mengen von Perhydrol, sowie die Dauer der Einwirkung klarlegten, und die bewiesen, daß es in keinem Zeitpunkte möglich ist, Zwischenprodukte zu fassen, kam ich zu der unten beschriebenen Arbeitsweise. Meine Versuchsreihe zeigt, daß bei Oxydation von Harnsäureglykolen mit Perhydrol die Abbauprodukte reichlich entstehen, denn 40, 50, ja 75% der Theorie wurden erhalten! Und zwar entstehen die Abbauprodukte, die man erwarten muß, wenn man als Zwischenglieder immer die dem Glyoxalonringe entsprechenden Parabansäuren annimmt. Also ist zu schließen, daß die Parabansäuren wirklich beim Abrollen der Reaktion Zwischenprodukte sind. Dadurch ist in Ergänzung und Erweiterung des H. Biltz und H. Schauderschen Befundes[1]) gezeigt, daß der oxydative Abbau der Harnsäureglykole nichts mit dem entsprechenden Abbau der Harnsäure zu tun hat.

---

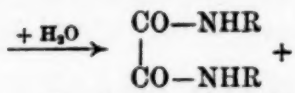
[1]) H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 117 (1923).



I. Harnsäureglykol II. Oxy-hydantoylharnstoff

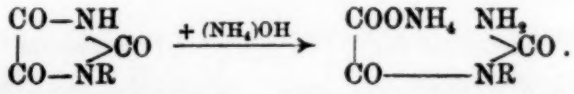


III. 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäure IV. Dialkyl-parabansäure



V. Symm. Dialkyl-oxamid

Dagegen:



VI. Monoalkyl-parabansäure VII. Ammonium-alkyl-oxalurat

Beschreibung der Versuche.

Je 10 g des betreffenden Glykols wurden in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben mit 80 ccm Perhydrol „Merck“ bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es dauerte bei den verschiedenen Glykolen sehr verschieden lange, bis Lösung eingetreten war. Dann wurde das Wasserstoffsuperoxyd durch Zugabe eines haselnußgroßen, sorgfältig abgewaschenen Stückes Braunstein zerstört, wobei unter der Wasserleitung gekühlt wurde, wenn die Temperatur ungefähr 30° überstieg. Die wäßrige Lösung wurde filtriert, auf dem Wasserbade bei 20 mm Druck eingedampft, und der Rückstand je nachdem durch Krystallisation aus Wasser bzw. Methylalkohol oder durch Sublimieren zwischen Uhrgläsern gereinigt. Jeder Versuch wurde mehrmals angestellt.

Harnsäureglykol ergab nach 4tägiger Einwirkung des Perhydrols aus 10 g einmal 2,2 g und sonst 3,1 g rohes Ammoniumsalz der Oxalursäure = 42% der Theorie (ber. 7,4 g). Die Reaktion verläuft also, da sicher viel Substanz zu Kohlendioxyd und Ammoniak abgebaut wurde, im wesentlichen einheitlich. Die erste, weniger genaue Analyse stammt von einem

solchen Rohprodukt, das sich auch schon bei 242° zersetzte, demnach also fast rein war. Aus Wasser von 80° ließ es sich umkrystallisieren zu zusammengewachsenen Nädelchen, die sich ebenfalls bei 242° zersetzten. Durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Salzsäure ließ sich Oxalursäure erhalten, die bei 210° schmolz und mit einem vorhandenen Präparate verglichen wurde.

Die Analysen des oxalursauren Ammoniums aus Harnsäureglykol ergaben:

I. 0,1554 g gaben 0,1345 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
0,1488 g „ 36,7 ccm N bei 16° und 762 mm über 23 prozentiger KOH.

II. 0,1255 g gaben 0,1118 g CO_2 und 0,0527 g H_2O.
0,0874 g „ 21,3 ccm N bei 16,5° und 757 mm über 23 prozentiger KOH.

	Berechnet für $C_3H_7O_4N_3$	Gefunden: I.	II.
C	24,2	23,6	24,3 %
H	4,7	5,0	4,7 „
N	28,2	28,7	28,2 „ .

9-Methyl-harnsäureglykol war nach 8 Tagen vollkommen gelöst und ergab aus 10 g 5,6 g (ber. 7,55 g) Ammoniumsalz der Methyloxalursäure $NH_2—CO—NCH_3—CO—COOH$, d. h. 74 % der Theorie. Schon das Rohprodukt, das aus Alkohol gekommen war, schmolz unter Aufschäumen bei 215° (k. Th.). O. Grohmann[1]) gibt den Zersetzungspunkt mit 210 bis 212° an. Aus meinem Produkte ließ sich die freie Säure gewinnen, die sich, wie R. Behrend und E. Dittrich[2]) angeben, unscharf, stark aufschäumend bei 180—190° zersetzt. Das Ammoniumsalz verliert schon beim Trocknen im Vakuumexsiccator anscheinend etwas Ammoniak.

0,1169 g gaben 0,1262 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
0,1015 g „ 22,0 ccm N bei 19° und 755 mm über 50 prozent. KOH.

Berechnet für $C_4H_9O_4N_3$:		Gefunden:
C	29,8	29,5 %
H	5,5	5,2 „
N	25,7	25,2 „ .

[1]) O. Grohmann, Ann. Chem. **382**, 80 (1911).
[2]) R. Behrend u. E. Dittrich, Ann. Chem. **309**, 271 (1899).

Es besteht jetzt kein Zweifel mehr, daß das Ammoniumsalz der Methyloxalursäure, ebenso wie hier, auch bei der Kaliumpermanganatoxydation in essigsaurer Lösung durch H. Biltz und H. Schauder vorgelegen hat.[1])

9-Äthyl-harnsäureglykol blähte sich mit Perhydrol so stark auf, daß die feinen, leichten Teilchen wie Seifenschaum den ganzen Kolben erfüllten. Trotz häufigsten Schüttelns vergingen 2—3 Wochen, ehe Lösung eintrat, und dann war die Oxydation anscheinend schon bis zur Zerstörung des Ammoniumsalzes der Äthyloxalursäure vorgeschritten. Nur 0,35 g wurden aus 10 g des Glykols erhalten, abgesehen von den 0,7 g verschmierten Produktes aus der Mutterlauge. Das Ammoniumsalz der Äthyloxalursäure schmolz nach Umkrystallisieren aus 7 ccm Wasser von Wasserbadtemperatur bei 232° unter Zersetzung.

0,1124 g gaben 23,3 ccm N bei 17° und 744 mm über 23prozent. KOH.

Berechnet für $C_5H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
N	23,7	23,4 %.

7,9-Dimethyl-harnsäureglykol wurde genau so wie die bisher beschriebenen Glykole behandelt und aus 20 g mit 160 ccm Perhydrol im Verlaufe von 4 Tagen (nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol) 4,3 g und aus der Mutterlauge noch 0,8 g reines symm. Dimethyloxamid (= 50 % der Theorie) erhalten. Am reinsten wurde es, als es schließlich zwischen Uhrgläsern sublimiert wurde. Die so erhaltenen 3,9 g (= 39 % der Theorie) waren herrliche, glänzende, oft mehrere Zentimeter lange Nadeln, die bei 217° (k. Th.) schmolzen.

0,1346 g gaben 0,2042 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.
0,0926 g „ 19,3 ccm N bei 15° u. 750 mm über 50prozent. KOH.

Berechnet für $C_4H_8O_2N_2$:		Gefunden:
C	41,4	41,4 %
H	6,9	7,1 „
N	24,1	24,4 „ .

7,9-Diäthyl-harnsäureglykol setzte sich viel schwerer um. Es trat die beim Monoäthylderivat schon beschriebene, lästige Schaumbildung auch hier auf. Nach 2—3 Wochen

[1]) H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] **106**, 117 Anm. und 143 (1923).

endlich war Lösung eingetreten, und ich erhielt aus 10 g des Glykols 2,1 g symm. Diäthyloxamid, das schon als Rohprodukt bei 180° schmolz. Die Schmelzpunkte von Dimethyl- und Diäthyloxamid sind von Mylius[1]) und Schiff[2]) korrigiert worden, nachdem Wallach[3]) sie um 7° bzw. 4° zu niedrig angegeben hatte. Mein Dimethyloxamid schmolz der Mylius-schen Angabe entsprechend bei 217°; mein Diäthyloxamid bei 180°, während Schiff[2]) 179° angibt. Daß das Produkt, das nach der Sublimation nochmals aus Alkohol umkrystallisiert worden war, rein war, zeigt die Analyse.

0,1416 g gaben 0,2563 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.
0,1122 g „ 18,7 ccm N bei 17° u. 748 mm über 50prozent. KOH.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	49,6	49,4 %
H	8,9	8,4 „
N	19,3	19,3 „ .

7,9-Diphenyl-harnsäureglykol darzustellen, um es zu oxydieren, gelang trotz aller Bemühungen nicht.

---

[1]) F. Mylius, Ber. 17, 291 (1884).
[2]) H. Schiff, Ber. 17, 1034 (1884).
[3]) O. Wallach, Ann. Chem. 184, 57 (1877).

Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle). II.

Von

H. v. Soden.

(Eingegangen am 27. Mai 1925.)

In einer früheren, schon im Jahre 1904 gemachten Veröffentlichung[1]) habe ich über die Gewinnung und Eigenschaften einiger der wichtigsten und kostbarsten ätherischen Öle berichtet, welche damals von mir im Laboratorium der Firma Heine & Co., Leipzig, durch Destillation mit Dampf aus den entsprechenden Blumenextrakten — letztere durch Extraktion der frischen Blüten mit einem flüchtigen Lösungsmittel (z. B. Petroläther) hergestellt — gewonnen worden waren. Es wurden auf diese Weise die ätherischen Blütenextraktöle aus Veilchen-, Orangen-, Rosen-, Reseda-, Jasmin- und Cassieblüten erhalten.

Zu gleicher Zeit, 1903/5, konnte ich noch ätherische Öle aus anderen selteneren Blumenextrakten im Heineschen Laboratorium auf dieselbe Weise destillieren und deren Eigenschaften bestimmen, worüber nachstehend Mitteilung gemacht werden soll. Diese ätherischen Blütenextraktöle aus Veilchenblättern, Mimosablüten, Jonquilleblüten und den Blüten der gelben Narzisse sind ebenfalls neu. Sie wurden ebenso wie die meisten Öle der I. Abhandlung (a. a. O.) aus den entsprechenden Blumenextrakten bzw. dem Blätterextrakt — hergestellt in der Fabrik von Schmoller und Bompard in Grasse (Alpes maritimes) — gewonnen.

Ätherisches Veilchenblätterextraktöl.

Die Veilchenblüte besitzt neben ihrem spezifischen, in dem blauen Blumenblatt befindlichen Veilchenduft einen eigentüm-

[1]) I. Abhandlung: Dies. Journ. [2] 69, 256 (1904).

lichen „krautigen“ Beigeruch, der in dem grünlichen Kelch seinen Sitz hat, hauptsächlich aber in den dunkelgrünen Blättern der Pflanze erzeugt wird. Die Parfümerie verwendet dieses Aroma ebenfalls bei der Bereitung von Veilchenparfüms. In Grasse werden daher ganz bedeutende Mengen frischer Veilchenblätter der Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln unterworfen.

Ein so erhaltenes dunkelgrünes Rohextrakt — aus 150 kg Veilchenblätter —, von salbenartiger Beschaffenheit und starkem Blättergeruch, wurde zur Beseitigung geruchloser, in Alkohol schwer löslicher Wachse, Paraffine, Farbstoffe u. dergl., die seine Hauptmasse ausmachen, durch nochmaliges Umlösen aus starkem Spiritus und durch vorsichtiges Abdestillieren des von unlöslichen Anteilen abfiltrierten dunkelgrünen, alkoholischen Auszuges unter vermindertem Druck konzentriert und der Dampfdestillation unterworfen, die ein leicht flüchtiges, grünliches, direktes ätherisches Öl und, durch Ausäthern des Destillationswassers, ein gelbliches Wasseröl lieferte, welche beide vereinigt wurden. Der Endpunkt der Destillation war schwer bestimmbar, weil andauernd kleine Mengen jener Wachse und Paraffine mit übergerissen werden, die das ätherische Öl verunreinigen. Das Rohöl, etwa 11 g, wurde deshalb einer nochmaligen Rektifikation mit Dampf unterworfen, wobei ein grünlichgelber Rückstand im Destillationskolben zurückblieb, und das „direkte Öl“ wurde mit dem „Wasseröl“ wieder vereinigt. Ausbeute 3 g; 1000 kg frische Veilchenblätter gaben demnach 20 g ätherisches Extraktöl.

Eigenschaften des ätherischen Öles. Grünlichgelbes Öl von betäubendem, die Kopfnerven angreifenden Geruch. Spez. Gew. bei 15° = 0,909. Optische Drehung (α_{100}) = +2° 20′. Säurezahl 20, Esterzahl 75. Das Öl gibt mit Pikrinsäure keine rote (Indol-)Reaktion; beim Verseifen mit alkoholischem KOH entsteht eine gelbrote Färbung und ein Geruch nach flüchtigen Basen tritt auf. Das Öl enthielt ferner geringe Mengen freier Säuren und lactonartiger Körper ($>H_2O$) und reagierte unter Erwärmung mit Natriumbisulfitlösung (keine kryst. Ausscheidung), welche mit NaOH zerlegt eine kleine Menge eines aldehydischen Öles ($>H_2O$) ergab, dessen Geruch an Decylaldehyd erinnerte. Schließlich konnten noch durch wiederholtes

Ausschütteln mit $1^1/_2$ prozent. NaOH-Lösung kleine Mengen phenol- und lactonartige Substanzen, sowie Säuren (höhere Fettsäuren?) abgeschieden werden. Die Hauptmenge des Öles blieb jedoch bei dieser orientierenden Untersuchung, die wegen Substanzmangel vorläufig abgebrochen wurde, intakt, so daß die chemische Natur des Veilchenblätteröles in der Hauptsache noch unerforscht ist.[1])

Vergleicht man die Eigenschaften des ätherischen Veilchenblätterextraktöles mit denen des ätherischen Veilchenblütenextraktöles (a. a. O.), so fallen, abgesehen von dem total verschiedenen Geruch, zwei bemerkenswerte Unterschiede ins Auge: Das spez. Gew. beim Blätteröl (0,909) ist erheblich niedriger (Blütenöl 0,920) und die optische Drehung, die beim Blütenöl außergewöhnlich hoch ist (+ 104°), ist beim Blätteröl fast gänzlich verschwunden ($+2^1/_3{}^0$).

Diese Verschiedenheiten rechtfertigen weiter den schon früher (a. a. O.) angedeuteten Schluß, daß der bis jetzt noch nicht isolierte Träger des eigentlichen Duftes der Veilchenblüte eine stark optisch aktive ölige Verbindung ist, die wahrscheinlich zur Gruppe der bekannten sog. Veilchenketone (Jonone) gehört, von denen sie sich eben durch jene optische Aktivität (und in gewissem Sinne daher auch geruchlich) unterscheidet. Im ätherischen Veilchenblätteröl kann dieser Veilchengeruchsträger, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge vorhanden sein.

Ätherisches Mimosablütenextraktöl.

Aus etwa 500 kg frischen Mimosablüten wurde im Sommer 1904 durch Extraktion und weitere Reinigung ein dickes, gelbes Extrakt von honigartiger Konsistenz gewonnen, welches schwer

[1]) Ein an ätherischem Veilchenblätteröl wahrscheinlich verhältnismäßig reiches Präparat scheint die Fabrik von Roure Bertrand fils in Grasse seinerzeit aus Veilchenblätterextrakt dargestellt zu haben, worüber sie in ihrem Semesterbericht II, S. 54 (1905) berichtet, indem sie das Extrakt nach einem besonderen Verfahren von Pflanzenwachsen und Chlorophyll befreit hat.

Es wäre von Interesse, aus diesem unter der Bezeichnung „Essence absolue incolore“ in den Handel gebrachten Produkt das ätherische Öl ebenfalls mit Dampf zu destillieren und dessen Eigenschaften zum Vergleich mit dem hier beschriebenen Blätterextraktöl festzustellen.

in 95 prozent. Alkohol löslich war. Bei der Destillation desselben mit Dampf, in ähnlicher Weise vollzogen, wie beim Veilchenblätteröl oben beschrieben, geht das ätherische Öl langsam und fast farblos über, die Nachläufe erstarren krystallinisch (Paraffine?), so daß die Destillation eine langwierige ist. Ausbeute, nach der Rektifikation des Rohöles (direktes und Wasseröl vereinigt), berechnet auf 1000 kg frische Mimosablüten = 180 g.

Eigenschaften des ätherischen Extraktöles. Farbe grünlichgelblich, Geruch kräftig nach Mimosablüten, erstarrt in Eis zu einer blätterig-krystallinischen Masse (Paraffin?), die bei $+9^0$ wieder geschmolzen ist. Spez. Gew. bei $15^0 = 0{,}816$ (!), optische Drehung (α_{100}) inaktiv oder einige Grade links, Säurezahl 12, Esterzahl $20^1/_2$. Das Öl fluoresciert nicht in alkoholischer Lösung. Beim Verseifen mit alkoholischem KOH wird zwar der Geruch verändert, das verseifte Öl riecht jedoch noch deutlich mimosaartig; aus der Verseifungslauge ließen sich Säuren, die zum Teil fest wurden, abscheiden.

Ätherisches Jonquilleblütenextraktöl.

Die Jonquilleblüte hat ein eigenartiges Aroma, welches be[illegible]kte parfümistische Anwendung findet. Das aus frischen [illegible]aten gewonnene und gereinigte Extrakt gab bei der Destil[illegible]n mit Dampf ein ätherisches Öl, das anfangs leichter, dann schwerer als Wasser war. Die Destillation dauert lange, weil neben den riechenden Anteilen und später hinterher immer noch schwer flüchtige, kaum riechende gelbrote Öle ($>H_2O$) übergehen. Bei der Rektifikation erhält man ziemlich viel farbloses Öl, $>H_2O$, und wenig Wasseröl. Gesamtausbeute, auf 1000 kg frische Jonquilleblüten berechnet, 1,577 kg ätherisches Extraktöl.

Eigenschaften des ätherischen Extraktöles. Frisch destilliert ist das Öl nahezu farblos, wird aber an der Luft rasch gelbbraun (wegen des Indolgehaltes). Die alkoholische Lösung fluoresciert stark blauviolett und gibt mit ätherischer H_2SO_4 in ätherischer Lösung einen etwas rötlich gefärbten weißen Niederschlag, der, mit Sodalösung zerlegt, Anthranilsäuremethylestergeruch und Geruch nach Pyridinbasen entwickelt. Mit Pikrinsäure in benzolischer Lösung tritt gelbrote Färbung

auf und Abscheidung der charakteristischen roten Nadeln von Indolpikrat, dem aber noch andere basische Verbindungen beigefügt scheinen, weil das aus dem Pikrat mit Soda abgeschiedene Öl wohl kräftig nach Indol roch, aber nicht krystallisierte. Beim Abkühlen in Eis erstarrte das ätherische Öl zum Teil unter Ausscheidung kleiner Blättchen (Paraffine?) zu einer breiigen Masse. Spez. Gew. bei 15° = 1,064, optische Drehung (α_{100}) −2° 45′, keine Säurezahl, aber Esterzahl 250 (auf Zimtsäuremethylester berechnet = 72%).

Eine Destillation des Öles (27,50 g) im Vakuum bei 2 bis 3 mm (Öl neigt zum Schäumen) ergab nach wiederholter systematischer Durchfraktionierung der einzelnen Fraktionen nebenstehendes Bild.

Die Fraktionen 1—4 sind anfangs farblos; 5—6 sind gelb, die höheren Fraktionen 3—6 außerdem stark lichtbrechend. Fraktion 5 scheidet bei 20–21° Blättchen (Paraffin?) aus.

Aus diesem Befund kann man mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß das äther. Jonquilleblütenextraktöl, neben anderen noch unbekannten für den Geruch wichtigen Bestandteilen, erhebliche Mengen Methyl- und Benzylbenzoat,

Nr. der Fraktion	Gewicht in %	Kp., 2—3 mm	D^{20} =	α_{100}^{20} =	Fluorescenz	Pikratreaktion	Geruch nach:
1	14,20	52— 60°	0,944	− 11° 21′	Keine	Keine	Linalool, Methylbenzoat
2	1,80	60— 80°	—	—	Sehr schwach blau	Gelbfärbung	Ebenso
3	16,—	80—105°	1,043	− 0° 48′	Stark blau	Starke Reaktion, rote Nadeln	Zimtsäuremethylester, Indol, Anthranilsäuremethylester
4	5,10	105—137°	—	—	Zieml. stark blau	Ebenso	Ebenso
5	54,50	137—142°	1,107	+ 0°	Sehr schwach blau	Schwache gelbrote Färbung	Zimtsäureester, Benzylbenzoat
6	3,—	142—152°	—	—	Keine	Keine	Benzylbenzoat
Verlust usw.	5,40	—	—	—	—	—	—

Indol, Anthranilsäuremethylester, Ester der Zimtsäure, insbesondere Methylester, und wohl auch Linalool enthält.

Ätherisches Extraktöl der gelben Narzisse.

Das (Frühjahr 1905) gewonnene, stark gelbrot gefärbte und intensiv riechende, kleine glänzende Krystalle ausscheidende Extrakt von breiiger Konsistenz gibt zunächst bei der ebenfalls lang dauernden Dampfdestillation wenig direktes Öl ($<H_2O$) und verhältnismäßig viel Öl aus dem Destillationswasser. Beide vereinigt gaben bei der Rektifikation ein anfangs ziemlich farbloses Destillat, das aber an der Luft bald eine gelbrote Farbe annimmt. Ausbeute an rektifiziertem ätherischen Extraktöl, auf 1000 kg frische gelbe Narzissenblüten berechnet = 68 g.

Eigenschaften des ätherischen Extraktöles. Der Geruch ist betäubend narzissenartig und verursacht Kopfschmerzen und Schwindel. Bei wärmerer Temperatur ist das Öl halbflüssig, erstarrt bei 20—22° unter Auscheidung kleiner Blättchen, ähnlich dem Rosenöl. Spez. Gew. bei 25° = 0,985, optische Drehung wahrscheinlich einige Grade rechts (schwer erkennbar). Säurezahl 7, Verseifungszahl 202. Bei Zugabe von alkoholischem KOH zum Zwecke der Verseifung tritt Essigäthergeruch auf.

Bayrisch Gmain bei Bad Reichenhall, Villa Daheim, April 1925.

Apparatives aus dem Laboratorium.

Von

Hanns John und **Viktor Fischl.**

[Aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Nachstehend folgt die Beschreibung dreier Apparate, deren Zusammensetzung einfach und leicht ist und deren Verwendung sicher in allen Fällen eine beträchtliche Ersparnis an Zeit, Mühe und Material bedeutet.

Die Ursache für die Veröffentlichung dieser, der Praxis entstammenden Beobachtungen bildet die Tatsache, daß diese Apparate weder in den verbreitetsten Lehrbüchern der organischen Methodik[1]) zu finden sind, noch — soweit sich eben Derartiges darin suchen läßt — in der Literatur bisher erwähnt wurden.

Daß der eine oder andere Apparat — oder auch sämtliche — da oder dort längst in Gebrauch sind, ändert nichts an dem Bestreben, diese Geräte allgemein bekannt zu machen und dadurch möglicherweise an anderen Stellen Hilfe zu leisten oder zumindest Anregung zur Benutzung derselben in skizziertem oder modifiziertem Zustande zu geben.

I.

Bei fortgesetzter Darstellung größerer Mengen Benzalaceton ergab sich einerseits, daß mit der üblichen Anordnung der Wasserdampfdestillation relativ wenig Benzalaceton in der Zeiteinheit überging, andererseits, daß zufolge des Erstarrens des Produktes im unteren Teil des Kühlers eine ständige Über-

[1]) H. Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, I. Bd. (1922); Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, I. Bd. (1921); Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, I. Bd. (1903) und Neuauflage.

wachung der Destillation notwendig war und schließlich, daß das Kühlerrohr, auch wenn es aus Schottglas hergestellt war, nach einer bestimmten Dauer des Gebrauches von selbst zerbrach. Wurde mit überhitztem Dampf gearbeitet, konnte zwar das Benzalaceton rasch übergetrieben werden; es besaß aber immer einen geringen Reinheitsgrad und das Kühlerrohr sprang in noch kürzerer Zeit.

Diese Übelstände wurden durch die aus Fig. 1 ersichtliche Anordnung behoben.

Wesentliche Anforderungen hierbei sind: 1. Daß der Kühlerbogen eine mindest doppelt so große lichte Weise besitzt wie das Dampfeinleitungsrohr. 2. Daß er nach kurzem Anstieg möglichst scharf nach abwärts biegt und bis zu seinem höchsten Punkt gut mit Asbest oder dergl. umwickelt ist. 3. Daß der Kühler senkrecht steht und der innere Durchmesser des Kühlerrohres größer ist, als der des Kühlerbogens.

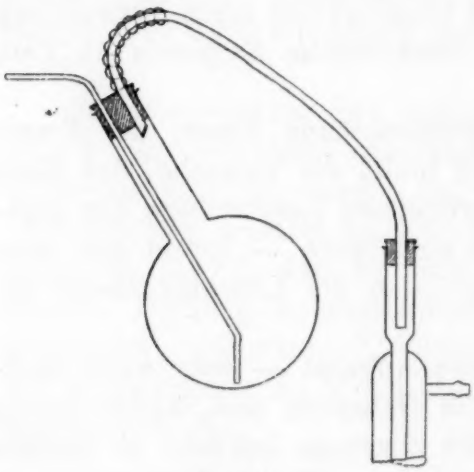


Fig. 1.

Werden diese Bedingungen erfüllt, entstehen folgende Vorteile: 1. Liefert dieser Apparat — wie Kontrollversuche ergaben — ungefähr die dreifache Menge Benzalaceton in der gleichen Zeit. 2. Erübrigt sich die fortwährende Überwachung, da eine einmalige Feststellung der eben zur Kondensation ausreichenden Länge des Kühlers und der Geschwindigkeit des durchfließenden Wassers für den betreffenden Apparat genügt. 3. Ist die Gefahr des Springens des Kühlerrohres von vornherein beseitigt, da dasselbe nun gleichmäßig von der eintretenden Flüssigkeit benetzt wird. 4. Bedeutet zudem der senkrechte Stand des Kühlers eine außerordentliche Raumersparnis. 5. Kann diese Modifikation des Wasserdampfdestillationsapparates mit dem gleichen Erfolg nicht nur zur raschen Reinigung des Benzalacetons, sondern auch zur Entfernung oder Isolierung anderer mit Wasserdampf

flüchtiger Verbindungen benutzt werden, wie eigene Versuche bestätigten.

II.

Die Notwendigkeit, oftmals Äther aus Gefäßen verschiedener Größe mit möglichst geringem Verlust und unter beschränkten räumlichen Verhältnissen abzudestillieren, führte zur Konstruktion des durch Fig. 2 wiedergegebenen Apparates. Bemerkt sei: Auswahl des eben passenden Korkes aus einer Anzahl von verschiedener Größe, aber gleicher Bohrung, er-

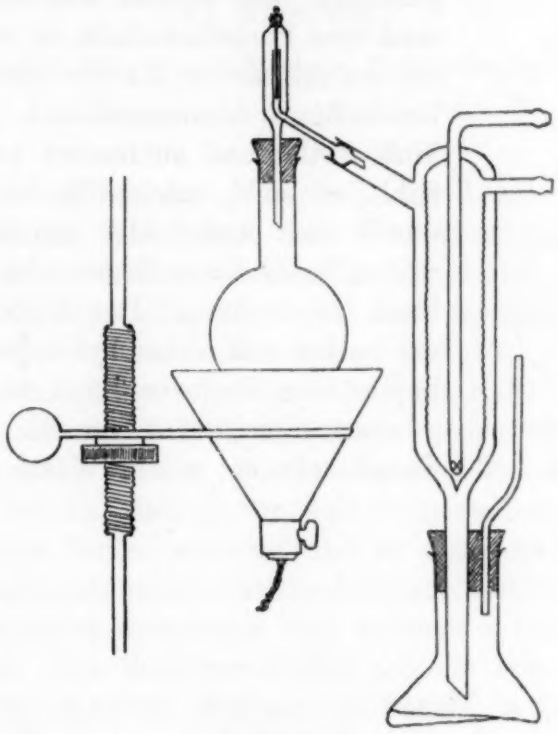


Fig. 2.

möglicht es, mit geringstem Zeitaufwand den Kolben mit dem Destillationsaufsatz zu versehen. Mittels der am Stativ angebrachten Schraube kann man das Lichtbad rasch auf die geforderte Höhe bringen, während alles übrige ein für allemal fest bleibt. Von vielen hierbei geprüften Arten des Kühlers erwies sich die skizzierte am brauchbarsten. Daß der Kahlbaumsche Aufsatz und der Kühler durch Schliff verbunden sind, erspart u. a. das sonst infolge Volumänderung unvermeidliche öftere Auswechseln des Verbindungskorkes.

III.

Wiederholte Reinigung von Phthalimid und Benzoesäure durch Sublimation zeitigte die durch Fig. 3 veranschaulichte Anordnung, welche auf einfache Weise rasches Arbeiten erlaubt.

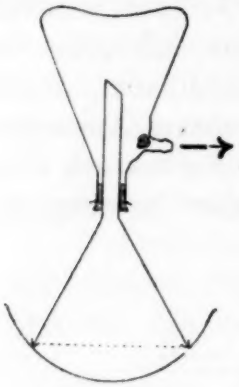


Fig. 3a.

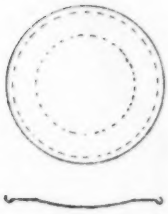


Fig. 3b.

Hat man kleine Mengen Substanz zu sublimieren, so kann man sich eines Uhrglases und einer Absaugeprouvette bedienen. Soll mehr Produkt auf einmal gereinigt oder isoliert werden, verwendet man eine Porzellanschale, in welche zudem ein durchlöcherter Karton oder ein gleichbeschaffenes Aluminiumblech gelegt wird. Muß fortlaufend sublimiert werden, empfiehlt es sich, nach Fig. 3b die Schale durch eine mehr oder minder stark gewölbte Scheibe aus Eisen- oder Aluminiumblech zu ersetzen. Das Abdichten erfolgt am besten mit vorher befeuchtetem Asbestpapier. Um Verluste durch das Evakuieren zu vermeiden, wird vor die Öffnung der Saugflasche ein wenig Watte gelegt.

Neue Isomerien in der Isatinreihe.

Von

Gustav Heller und **Rudolph Fuchs.**

(VI. Mitteilung.)

[Aus dem Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 19. Mai 1925.)

Die Darstellung des Isatols[1]) aus Isatinsilber und Benzoylchlorid in Benzol bei Wasserbadtemperatur war insofern noch verbesserungsbedürftig, als es sich gezeigt hatte, daß neben dem krystallisierten Isatol auch amorphe Substanzen entstanden waren. Es wurde daher versucht, ob die Umsetzung bei niedriger Temperatur sich nicht verwirklichen ließe und dann eine vollständige Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erreicht werden könnte. In der Tat ließ sich die Umsetzung bei Anwendung von kalt dargestelltem Isatinsilber durch 8 tägiges Stehen erzielen, und es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen neben zurückgebildetem Isatin und Isatol (α) ein neues Isomeres entstanden war, welches β-Isatol genannt werden möge. Die Substanz erwies sich als sehr unbeständig und ging beim längeren Erhitzen in Benzol in amorphe Produkte über. (In anderen Lösungsmitteln wurden auch krystallisierte Substanzen erhalten.) Damit war dann der frühere Befund erklärt. Die Reinigung der Verbindung bot einige Schwierigkeiten, sie gelang mittels heißen Essigesters; dabei geht das noch unreine, aber schon krystallisierte Rohprodukt leicht in Lösung und alsbald scheiden sich gut ausgebildete Krystalle ab. Die Substanz ist jetzt schwerer löslich in Essigester; ob bei der Reinigung schon eine Umlagerung stattgefunden hat, ist zweifelhaft.

---

[1]) Ber. 49, 2771 (1916); 53, 1545 (1920).

Das neue Isomere besitzt wie α-Isatol in Phenol das dreifache Molekulargewicht. Die Substanz ist durchgängig leichter löslich und zeigte ihre Verwandtschaft mit der α-Verbindung dadurch, daß sie durch mehrmonatiges Aufbewahren und auch durch Erhitzen mit Alkohol in diese nicht glatt umgelagert wurde. Aber es sind strukturelle Unterschiede vorhanden, denn die β-Verbindung gibt die Indopheninreaktion im Gegensatz zum α-Isatol. Als charakteristisch unterschieden ist ferner der Schmelzpunkt anzugeben, α-Isatol schmilzt bei 194,5° unter ganz schwacher Gasentwicklung, β-Isatol bei 162—163,5° unter lebhaftem Aufschäumen.

Die in verschiedener Weise dargestellten Isatinsilbersalze zeigen, wie schon früher erwähnt[1]), keine wesentlichen Unterschiede, doch ergeben sich solche in dem Mengenverhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte; ferner ist es anscheinend nicht gleichgültig, ob die Umsetzung in Benzol oder Äther vorgenommen wird.[2]) In den Ansätzen, welche bei niedriger Temperatur gemacht wurden, konnte bei Benzol α-Isatol nachgewiesen werden, während das bei Äther anscheinend nicht der Fall war.

Über die Konstitution des β-Isatols lassen sich zurzeit keine sicheren Angaben machen. Bei der noch immer größer werdenden Kompliziertheit der Materie müssen sie jedenfalls bis zur Erledigung anderer Arbeiten auf diesem Gebiete zurückgestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

β-Isatol.

Bezüglich der Darstellung des Isatin-silbersalzes wurde beobachtet, daß der Graustich, welcher dem durch Zusammengeben siedendheißer Lösungen von Isatin in Alkohol

---

[1]) Ber. 54, 2215 (1921).

[2]) A. Hantzsch, der meist mit wenig Lösungsmittel gearbeitet hat, nimmt eine lebhaftere Reaktionsfähigkeit des nach ihm [Ber. 54, 1242 (1921); 55, 3189 (1922)] dargestellten Isatinsilbersalzes an, obwohl nicht einzusehen ist, welch wesentlichen Unterschied seine Vorschrift von der G. Hellerschen [Ber. 49, 2770 (1916)] zeigen soll. Es sei noch ausdrücklich zugefügt, daß das Silberacetat in heißem Wasser gelöst werden soll, vgl. Ber. 51, 184 (1918).

und Silberacetat in Wasser entstandenen Präparat anhaftet, schwächer wird, wenn die Lösungen etwas abgekühlt waren, und daß bei der durch doppelte Umsetzung von Isatin-natrium und Silbernitrat bei Zimmertemperatur erhaltenen Substanz die rote Farbe am stärksten und der Graustich am geringsten, aber noch recht deutlich war; das bezieht sich auf die getrockneten Verbindungen.

5 g durch doppelte Umsetzung kalt dargestelltes Isatinsilber[1]) wurden mit 15 g wasserfreiem Äther und 2,8 g Benzoylchloid in dunkler Flasche 8 Tage lang bei etwa 30° stehen gelassen, wobei das dunkle Salz hellgelb wird. Man saugt ab (Äther A) und zieht das gepulverte Gemisch wiederholt mit der 15fachen Menge Benzol aus, wobei jedesmal nur einige Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Die ersten Fraktionen schieden rotgelbe Krystallkörner aus vom Schmp. 146 bis 158°, während aus den späteren Anteilen Isatin krystallisierte. Die vereinigten niedrig schmelzenden Fraktionen in Menge von 1,4 g wurden mit 10 ccm heißen Essigesters unter Umschütteln übergossen, worauf alsbald Lösung erfolgte und dann sofort gelbgefärbte Krystallnadeln sich ausschieden. Sie wurden nach kurzer Zeit abgesogen und in etwa 60 ccm Aceton unter gelindem Erwärmen gelöst; auf Zusatz des halben Volumens Ligroin schied sich β-Isatol in wetzsteinartigen, verwachsenen Formen von orangegelber Farbe ab, welche sich gegen 160° rot färbten und bei 162—163,5° unter lebhaftem Aufschäumen schmolzen. 0,6 g reine Substanz. Sie verliert bei 105—110° 7,16 % an Gewicht, für $^1/_2$ Mol auf die trimolekulare Verbindung berechnen sich 6,17 %. Die Farbe wurde durch das Trocknen etwas gelber und der Schmelzpunkt erhöhte sich auf 163—164°.

0,1648 g gaben 0,3958 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,0686 g „ 5,6 ccm N bei 18° und 758 mm.
0,1292 g „ 10,8 ccm N bei 14° und 743 mm.

Berechnet für $C_8H_5O_2N$:		Gefunden:	
C	65,29	65,5	— %
H	3,43	3,6	— „
N	9,52	9,55	9,73 „ .

[1]) Ber. 40, 1294 (1907).

0,101 g in 22,65 g Eisessig gaben eine Depression von 0,032°.
0,1502 g, 0,198 g in 25,7 g Phenol gaben eine Depression von 0,098°, 0,132°.

	Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew.	3 × 147 = 441	547 441 432.

Das ätherische Filtrat A enthielt nach der Wäsche mit Soda im wesentlichen Benzoesäure-anhydrid.

Als der Versuch mit heiß dargestelltem Isatinsilber ausgeführt wurde, konnten nur 0,3 g reines β-Isatol erhalten werden. Die vereinigten und eingedampften Benzol-Mutterlaugen schieden N-Benzoyl-isatin ab, welches durch Vergleich und Überführung in Benzoyl-isatinsäure nachgewiesen wurde. Vielleicht ist der Unterschied im Verhalten der beiden Salze darauf zurückzuführen, daß die verschieden dargestellten Präparate verschieden leicht angreifbar sind und die Reaktion also in einem Falle schneller verläuft.

Die Verbindung ist in heißem Alkohol ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich, welche fast dieselbe Nuance besitzt, wie eine gleich konzentrierte Isatinlösung, in Eisessig orangerot, schwerer in Benzol und Essigester. Von konzentrierten Säuren wird sie nicht merklich aufgenommen. Gegen Alkali verhält sich die Substanz wie α-Isatol; sie ist darin orangerot löslich ohne Farbenumschlag und beim Ansäuern fallen gelbe Flocken aus; nach 24 stündigem Stehen der alkalischen Lösung ist Bildung von isatinsaurem Salz erfolgt. Wird die alkalische Lösung erhitzt, so wird die Farbe zunächst etwas lebhafter und verblaßt erst nach $^1/_2$—1 Minute. Die alkoholische Lösung gibt mit heißer Silberacetatlösung rote Flocken, kalt mit ammoniakalischer Silberlösung keine Veränderung; auch Phenylhydrazin und Essigsäure war ohne Einwirkung. Zinkstaub und Essigsäure reduzieren die alkoholische Lösung, und beim Verdünnen scheiden sich farblose Flocken aus. Die Indopheninreaktion tritt rasch und intensiv ein. Ätherische Diazomethanlösung wirkt lebhaft ein, doch konnte kein krystallisiertes Derivat erhalten werden. Die Substanz ist in Lösungsmitteln unbeständig; während α-Isatol, mit Eisessig längere Zeit gekocht, keine Änderung erfährt, und auf Zusatz von wenig Wasser wieder auskrystallisiert, wird die β-Verbindung sowohl bei längerem Kochen mit Eisessig als auch mit Benzol verändert.

0,46 g Substanz wurden mit der 20 fachen Menge Eisessig 1 Stunde erhitzt, wobei Lösung erfolgte. Nach längerem Stehen schieden sich gelbrote Krystallkörner aus, welche bei 177—180° schmolzen. Die Substanz ist aber nicht einheitlich. Mit Essigester ließ sich ein Teil ausziehen, woraus sich gelbe Krystalle vom Schmp. 175—177° (unter Aufschäumen) abschieden; sie lösen sich schwer in konzentrierter Salzsäure, in Alkali orangerot, nach dem Lösen in Aceton schieden sich auf Zusatz von Petroläther dunkelrote Krystalle vom Schmp. 210—211° (Aufschäumen nach vorheriger Dunkelfärbung) ab. Der in Essigester schwerer lösliche Rückstand schmolz unter Dunkelfärbung und Aufschäumen bei 181—184°. Diese sekundäre Reaktion muß noch weiter untersucht werden.[1])

Die nahe Beziehung zum α-Isatol wird dadurch gekennzeichnet, daß das β-Isomere bei 2 monatigem Liegen sich zum Teil in die α-Verbindung umlagert und infolgedessen in Alkohol sehr schwer löslich wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylal wurde nahezu reines Isatol erhalten. Auch schon

---

[1]) A. Hantzsch bemüht sich seit Jahren, das Isatol nachzuarbeiten und hat über seine negativen Resultate und anscheinenden Erfolge verschiedentlich Mitteilungen gemacht [Ber. 54, 1249 (1921); 55, 3180 (1922); 56, 2114 (1923)]; er kam schließlich zu dem Resultat [Ber. 58, 685 (1925)], daß beim Arbeiten unter den von ihm gewählten Bedingungen Isatoid entsteht. Wie sich aus oben Mitgeteiltem ergibt, ist das von ihm beschriebene, durch direkte Einwirkung von Eisessig auf das Reaktionsgemisch von Isatinsilber und Benzoylchlorid erhaltene Produkt, das durch sein leichtes Zusammenklumpen, die nicht stimmenden Analysen des Silbersalzes und die mangelnde gute Krystallisationsfähigkeit als unreine Substanz gekennzeichnet ist und bei 178—182° schmilzt, offenbar das sekundäre Umsetzungsprodukt, das keine wesentlichen Mengen β-Isatol mehr enthält, da es keine Indopheninreaktion gibt. Für die Bezeichnug Isatoid ist außer der angegebenen Bimolarität nicht die geringste Berechtigung vorhanden, da keine chemischen Vergleichsprodukte mit dem Methylisatoid gefunden worden sind. Im übrigen kann das von Hantzsch beschriebene Präparat wegen seiner Uneinheitlichkeit keine weitere Diskussion beanspruchen. Ich möchte aber konstatieren, daß A. Hantzsch nach seinen Mißerfolgen mit der Nacharbeitung meiner Untersuchung über die Isatoide [Ber. 53, 1546 (1920); 54, 1221 (1921); 55, 1006 (1922); 56, 200, 1591 (1923)] jetzt wiederum zu einer in experimenteller Hinsicht irreführenden Wiedergabe meiner Arbeiten über das Isatol gekommen ist, die hier ihre Ergänzung finden.

durch längeres Erwärmen mit Alkohol tritt diese Schwerlöslichkeit ein.

Als 5 g kalt dargestelltes Isatinsilber in 15 g Benzol mit Benzoylchlorid, wie oben, stehen gelassen wurden, vollendete sich die Umsetzung bei 50° auch innerhalb 8 Tagen. Nach dem Absaugen schieden sich beim Stehen des Benzols Körner ab, die, wie oben, zuerst mit Essigester behandelt, dann aus Aceton und Petroläther krystallisiert wurden und β-Isatol ergaben. Das Gemisch von Chlorsilber und Reaktionsprodukt wurde mit Benzol fraktioniert ausgezogen. Die erste Fraktion enthielt im wesentlichen β-Isatol, welches in der gleichen Weise gereinigt wurde. Die übrigen Fraktionen gaben teils Krystalle vom Schmp. 192—196°, die in der Hauptsache Isatin waren, teils solche, die bei 179—192° schmolzen. Diese wurden mit der vierfachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, wobei α-Isatol ungelöst blieb; es wurde nochmals mit wenig Alkohol heiß ausgezogen und dann aus Methylal krystallisiert. Die erhaltene Substanz schmolz wie früher bei 194,5° und war nach Mischschmelzpunkt und anderen Eigenschaften identisch mit α-Isatol.

Derselbe Versuch, bei Zimmertemperatur durchgeführt, gab weniger α-Isatol. Bei den Versuchen, die in Äther angesetzt wurden, konnte in keinem Falle α-Isatol, sondern nur die β-Verbindung erhalten werden.